

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Peran

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Peran

***SeawaterSteamEngine* – Teorijski aspekti separacije morske vode u
visokotlačnom separatoru**

DIPLOMSKI RAD

Voditelji rada: Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Glasnović
Dr. sc. Karmen Margeta

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Glasnović
Prof. dr. sc. Juraj Šipušić
Dr. sc. Karmen Margeta

Zagreb, rujan 2018.

Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za mjerenja i automatsko vođenje procesa, akademske godine 2017./2018.

Zahvaljujem se izv. prof.dr. sc. Zvonimiru Glasnoviću na predloženoj temi, korisnim savjetima i potpori, kao i na vremenu i uloženom trudu koji su mi pomogli u izradi diplomskog rada.

Zahvaljujem se dr. sc. Karmen Margeta, na osmišljavanju teme, iznimnom strpljenju, neizmjerljivoj volji i svim neprospavanim noćima. Hvala na trudu koji ste uložili u ovaj rad.

Hvala svim mojim prijateljima koji su mi put do ovdje uljepšali svojim djelima i riječima. Posebno hvala Petru koji je olakšao svaki težak dan i donio osmijeh kad su se vidjeli samo oblaci.

Najveće hvala mojoj obitelji, stupu koji je stajao čvrsto iza mene od prvog dana provedenog u Zagrebu. Hvala na potpori, hvala na svim riječima koje su me gurale naprijed onda kad je „naprijed“ izgledalo nedostižno.

Hvala

SAŽETAK

Za razliku od parnog stroja kod kojega postoji samo jedan ulaz (energija fosilnih goriva) i jedan izlaz (mehanička/električna energija), pri čemu radni medij (demineralizirana voda) cirkulira u zatvorenom krugu; radikalno nova tehnologija *Seawater Steam Engine* (SSE) koja je tema ovog rada, iz *jednog ulaza* (energije Sunca ili drugih obnovljivih izvora energije) daje *dva izlaza* (mehaničku/električnu energiju kao jedan izlaz i destiliranu, odnosno pitku vodu, kao drugi izlaz). Pri tome morska voda, kao radni medij, struji kroz sustav, separirajući se u dvije faze, parnu i tekuću (otopina saliniteta $>60\%$). Taj se proces odvija u visokotlačnom separatoru koji predstavlja znanstveno i tehnološki najzahtjevniju komponentu SSE tehnologije, zbog čega ga autori te tehnologije i nazivaju „*srcem sustava*“, a od čije efikasnosti ovisi i efikasnost cijelog SSE sustava.

Obzirom da do danas još nema podataka o termofizikalnim svojstvima morske vode na temperaturama od preko $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ i tlakovima od 80 bara, a da se za realizaciju SSE tehnologije traže temperature više od $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ i tlak od 80 bara, evidentan je veliki prostor za znanstveno-istraživački rad i inovacije, tako da nije neobično da je 19.06.2018. Ministarstvo energetike SAD-a, Department of Energy (DOE), pokrenulo program „Solar Desalination“ koji ima za cilj istraživanje i razvoj komponenti tehnologije, koja na isti način kao i SSE tehnologija, može proizvoditi i energiju i pitku vodu, a što je više nego jasna potvrda značaja i znanstveno-istraživačkog potencijala koje pruža SSE tehnologija.

U eksperimentalnom dijelu je dana kratka usporedba različitih tehnologija desalinacije i njihove učinkovitosti, analiza ključnih parametara za separaciju morske vode u SSE tehnologiji, analiza i usporedba promjene specifične entalpije isparavanja, gustoće i saliniteta za vodu i morsku vodu u ovisnosti o promjeni temperature u procesu.

Rezultati pokazuju da se po učinkovitosti separacije od oko 50% SSE tehnologija svrstava u sredinu po učinkovitosti u odnosu na ostale tehnologije za desalinaciju, umjesto troška za uloženu energiju u desalinaciju i proizvodnju pitke vode od 1 m^3 , SSE tehnologija daje/proizvodi još i energiju u iznosu od 100 kWh energije. Također, napravljena je i usporedba promjene specifične entalpije isparavanja i gustoće s promjenom temperature kod odabranih saliniteta morske vode od 20‰, 30‰ i 40‰. Budući da su dosadašnji rezultati ograničeni na podatke za temperature do 120°C , evidentan je prostor za daljnja istraživanja termofizikalnih svojstava morske vode.

Važnost razvoja visokotlačnog separatora, ali i drugih komponenti *Seawater Steam Engine* tehnologije se ogleda u samom značaju cijele SSE tehnologije koja na današnjem

stupnju tehnološkog razvoja čovječanstva jedina omogućava istovremenu proizvodnju energije i pitke vode, koristeći se pri tome s tri prirodna resursa (solarnom energijom ili energijom nekog drugog obnovljivog izvora energije, morskom vodom i gravitacijom), te time i jedina ima realan potencijal (jer može biti dostupna i razvijenim, ali i manje razvijenim zemljama) da cijeli svijet opskrbi i energijom i pitkom vodom te na taj način preduhitri klimatske promjene.

Ključne riječi: SSE tehnologija, separacija, morska voda, visokotlačni separator, gustoća, salinitet, specifična entalpija

ABSTRACT

Unlike a steam engine which has one input (fossil fuel) and one output (mechanical /electrical energy), where the working fluid (demineralised water) circulates in a closed circuit; radically new technology *Seawater Steam Engine* (SSE), which is the subject of this Master's thesis, from one input (solar energy or other renewable energy sources) produces two outputs (mechanical/electrical energy as one output and drinking water as the second output).

Thereby, seawater, as working fluid, flows through the system, separating into two phases, steam and liquid (salinity solution >60‰).

This process takes place in a high pressure separator that represents the most technologically and scientifically demanding component of SSE technology, which is why the authors of this technology call it the "heart of the system", of whom efficiency depends the efficiency of the entire SSE system.

Considering that up today there is no data of the thermal properties of seawater at temperatures over 200°C and 80 bar pressures, and that for the realization of the SSE technology are required temperatures higher than 300°C and a pressure of 80 bar, there is evidently a great space for scientific research and innovation, so it is not uncommon that on 19.06.2018. the US Department of Energy (DOE) has launched a Solar Desalination program which aims to research and develop the technology components that can produce both, energy and drinking water, in the same way as SSE technology, which is more than a clear confirmation of the importance and scientific-research potential provided by SSE technology.

In the experimental part is given a short comparison of the various desalination technologies and their efficiency, analysis of key parameters for seawater separation in SSE technology, analysis and comparison of changes in the specific enthalpy of evaporation, density and salinity for water and sea water depending on temperature change in the process.

The results show that by the effect of the separation of about 50%, SSE technology is in the middle of the effectiveness compared to other desalination technologies; instead of cost for invested energy for desalinization and drinking water production of 1 m³, SSE technology even provides /produces energy in the amount of 100 kWh of energy.

Also, was made a comparison of changes of specific evaporation enthalpy and density depending on temperature change in selected seawater salinity of 20 ‰, 30 ‰ and 40 ‰.

Since former results are limited to data for temperatures up to 120°C, it is obviously a space for further research of *thermophysical* properties of seawater.

The importance of developing a high pressure separator as well as other components of *Seawater Steam Engine* technologies is reflected in the significance of the whole SSE technology which at today's stage of technological development of mankind is only that allows simultaneous energy and drinking water production using only three natural resources (Solar energy or the energy of another renewable energy source, Seawater and Gravity) and thus the only one has a realistic potential (may be available to both, developed and less developed countries) to supply the whole world with energy and drinking water and that way anticipate climate changes.

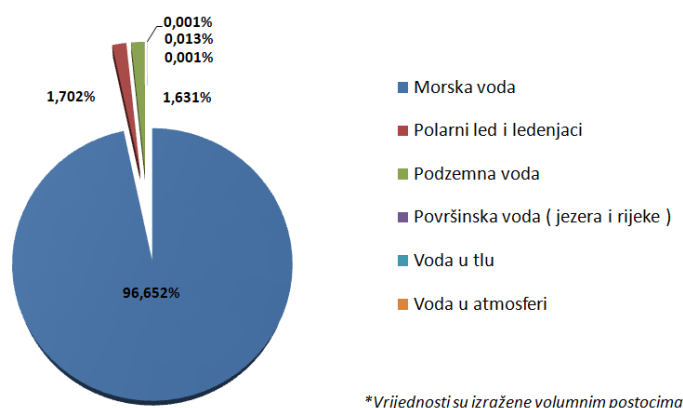
Keywords: *SSE technology, separation, seawater, high pressure separator, density, salinity, specific enthalpy*

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO..... | 3 |
| 2.1. Svojstva morske vode..... | 3 |
| 2.1.1. Kemijska svojstva morske vode..... | 3 |
| 2.2. <i>Seawater Steam Engine</i> (SSE)tehnologija..... | 17 |
| 2.2.1. Fazne promjene i separacija radnog fluida u SSE tehnologiji | 17 |
| 2.2.2. Separacija morske vode u visokotlačnom separatoru SSE tehnologije | 20 |
| 2.2.3. Visokotlačni separator u SSE tehnologiji | 21 |
| 2.3. Industrijska primjena desalinacijskih procesa | 25 |
| 2.3.1. Toplinski procesi..... | 25 |
| 2.3.2. Membranski i ostali procesi | 25 |
| 3.EKSPERIMENTALNI DIO..... | 28 |
| 3.1. Usporedba različitih tehnologija desalinacije i njihove učinkovitosti..... | 28 |
| 3.2. Usporedba i analiza različiti tehnologija desalinacije u odnosu na utrošenu i proizvedenu energiju..... | 29 |
| 3.3. Analiza ključnih parametara za separaciju morske vode u SSE tehnologiji | 29 |
| 3.4. Analiza i usporedba promjene specifične entalpije isparavanja za vodu i morsku vodu | 31 |
| 3.5. Analiza i usporedba promjene gustoće za vodu i morsku vodu | 31 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 32 |
| 4.1. Usporedba različitih tehnologija desalinacije i njihova učinkovitost separacije morske vode | 32 |
| 4.2. Utrošena i proizvedena energija u postupcima desalinacije – usporedna analiza SSE . | 34 |
| tehnologije s ostalim tehnologijama | 34 |
| 4.3. Ključni parametri za separaciju morske vode u visokotlačnom separatoru SSE..... | 36 |
| tehnologijom..... | 36 |
| 4.4.Promjena specifične entalpije isparavanja za vodu i morsku vodu | 37 |
| 4.5. Promjena gustoće za vodu i morsku vodu | 40 |
| 5. ZAKLJUČAK | 44 |
| POPIS SIMBOLA | 45 |
| LITERATURA..... | 47 |
| ŽIVOTOPIS | 50 |

1. UVOD

Tri četvrtine Zemljine površine zauzima voda, od čega više od 90% otpada na mora i oceane. Međutim i pored te činjenice, svijet se danas suočava s nestašicom pitke vode jer postoji samo nekoliko efikasnih metoda kojima se iz slane vode može dobiti pitka voda. Zbog nestašice pitke vode do 2050. godine mogao bi biti ugrožen život više od 5 milijardi ljudi. Upravo zbog te činjenice potrebna su, pored postojećih rješenja i nova rješenja za upravljanje resursima vode kako bi se osigurala zaliha pitke vode koja je ugrožena sve većim rastom populacije, zagađenjem okoliša i klimatskim promjenama. [1]



Slika 1. Rasprostranjenost vodena Zemlji [2]

Postojeća rješenja kojima se u procesu desalinacije iz slane vode dobiva pitka voda obuhvaćaju tehnologije koje se mogu podijeliti u tri osnovne grupe: (i) *separacija slane vode toplinskim procesima*, (ii) *reverzna osmoza* i (iii) *ostali desalinacijski procesi* (metoda ionske izmjene, metoda zamrzavanja i membranska destilacija). Odabir procesa desalinacije ovisi o niz faktora kao što su: salinitet vode, lokacija gdje će se provoditi proces desalinacije, ekonomske mogućnosti, kvaliteta vode koja je potrebna krajnjim korisnicima, lokalno inženjersko iskustvo i vještine i dr. [3]

Međutim, za navedene tehnologije desalinacije potrebno je uložiti velika materijalna sredstva i velike količine energije (koje se još uvijek dobivaju većinom iz fosilnih goriva, a samo manjim dijelom iz obnovljivih izvora energije), što mogućnost primjene ovih tehnologija ograničava samo na razvijene zemlje.

Nova tehnologija *Seawater Steam Engine* (SSE) osmišljena je na način da se iz morske vode (ulazna komponenta) istovremeno dobije i energija i pitka voda (izlazne komponente), i tako čini tehnološki iskorak koji je moguće ostvariti na današnjem stupnju tehnološkog razvoja, a sama primjena ove tehnologije može biti dostupna i razvijenim i manje razvijenim zemljama.

Najzahtjevniji dio procesa u tehnologiji *Seawater Steam Engine* je separacija vode u visokotlačnom separatoru kojeg autori ove tehnologije nazivaju „srcem“ sistema. Niz konstrukcijskih i termofizikalnih parametara utječe na separacijski proces u visokotlačnom separatoru a time posljedično i na efikasnost cijelog sustava. [4]

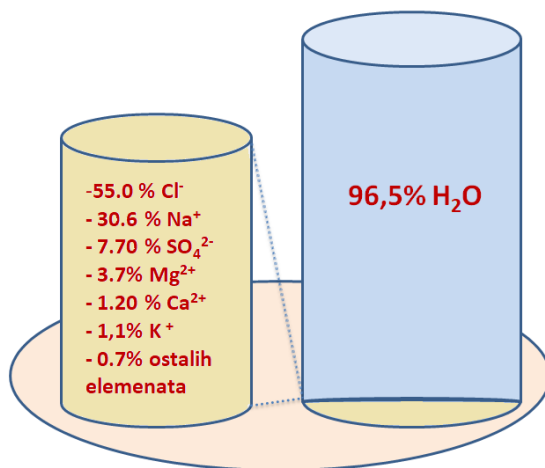
Budući da se tehnologija *Seawater Steam Engine* nalazi u početnoj fazi razvoja, u ovom radu će uz teorijski aspekte separacije morske vode u visokotlačnom separatoru, biti analizirana i uspoređivana učinkovitost separacije morske vode SSE tehnologije u odnosu na druge tehnologije, zatim bit će analizirana i uspoređivana potrošnja odnosno dobivanje energije odabranih tehnologija desalinacije, kao i odabrani parametri koji utječu na separacijski proces (specifična entalpija isparavanja, gustoća i salinitet u ovisnosti o temperaturi u procesu).

2. OPĆI DIO

2.1. Svojstva morske vode

2.1.1. Kemijska svojstva morske vode

Sastav morske vode definiran je udjelom vode od 96.5% i anorganskih soli od 3.5% (Slika 2.), čime se on bitno razlikuje od sastava obične vode. Međutim, za razumijevanje faznih promjena i separacijskih procesa kada se kao radni fluid koristi morska voda, potrebno je uz poznavanje faznih prijelaza i fazne ravnoteže za vodu (p-T dijagram) (Slika 3.), i poznavanje drugih karakterističnih parametara višekomponentnog sustava kao što je morska voda koji utječu na efikasnost procesa desalinacije.



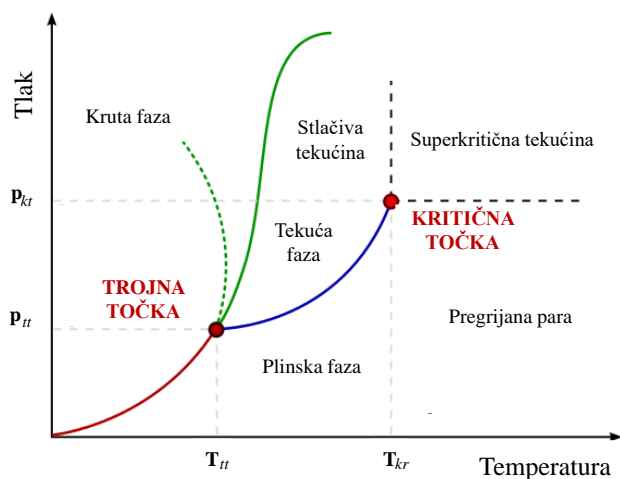
Slika 2. Sastav morske vode [5]

Morska voda sadrži više od 90 elemenata koji mogu biti podijeljeni u grupe kao: a) glavni elementi, b) nutrijenti, c) plinovi, d) elementi u tragovima i e) organski spojevi. Zbog tako kompleksnog sastava morske vode, uobičajeno je da se kod prikazivanja kemijskog sastava morske vode naglasak stavi samo na glavne komponente iako se prilikom primjene morske vode, u tehnološkim procesima za dobivanje pitke, vode mora voditi računa i o svim ostalim, gore navedenim elementima.[4]

2.1.2. Termofizikalna svojstva morske vode

Pojam termofizikalnih svojstava obuhvaća(i) *termodinamička svojstva* tj. ona svojstva koja opisuju stanje sustava u ravnoteži kao što su energija, rad, toplina, entropija, entalpija i Gibbsova energija i (ii) *fizikalna svojstva* kao što je promjena agregatnog stanja (čvrsto, tekuće, parno, plazma), gustoća, talište, vrelište, gustoća, topljivost, toplinska vodljivost i dr. [6]

Budući da morska voda sadrži više od 95% vode (H_2O) od svojeg ukupnog sastava (navedeno u poglavlju 2.1.1.) u ovom radu će se analizirati karakteristike morske vode u odnosu na karakteristike slatke (obične) vode s obzirom na neka navedena termofizikalna svojstva i fazne prijelaze vode (tekuća faza/parna faza i parna faza/ tekuća faza).

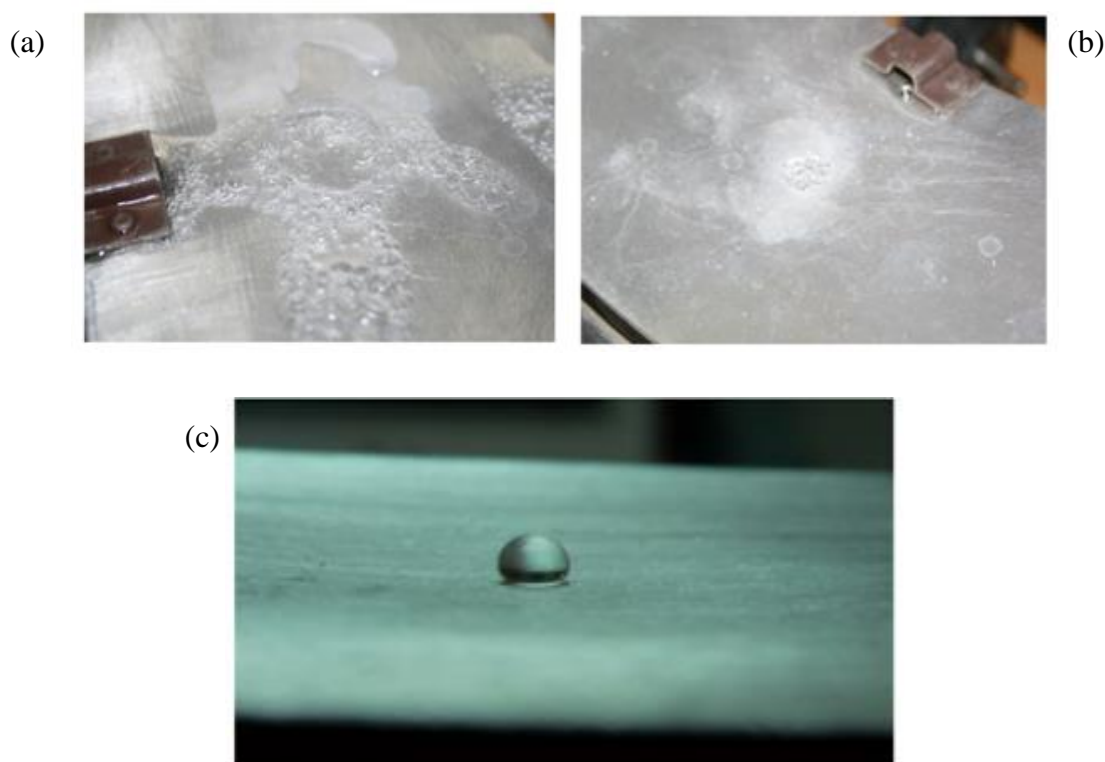


Slika 3. Fazni dijagram (p-T dijagram) za vodu (H_2O)[7]

Općenito, fazni dijagram vode (Slika 3.) pokazuje promjenu jedne faze u drugu pri određenim uvjetima tlaka i temperature (p-T dijagram). Fazne linije predstavljaju granicu pojedinih faza i postavljaju uvjete kada dvije faze mogu opstati zajedno u bilo kojem relativnom stanju. Spajanjem svih faznih linija nastaje *trojna točka*, područje u kojem sve tri faze imaju istu Gibbsovu energiju i identičan kemijski potencijal, ali se mogu naglo mijenjati jedna u drugu uz malu promjenu tlaka ili temperature. U trojnoj točki, koja se nalazi pri temperaturi od 273,16 K i tlaku od 611,00 Pa, točka taljenja leda i točka vrelišta vode su jednake. Na kraju linija faza, pri ekstremno visokim temperaturama i tlakovima nastaje *kritična točka*, odnosno područje gdje se svojstva dviju faza međusobno ne razlikuju. Na temperaturama iznad kritične temperature plin se ne može ukapljiti.

Voda je izuzetak koji ima kruto-tekuću granicu s negativnim nagibom tako da se talište smanjuje s tlakom. Led, kao anomalija vode, ima manju gustoću od gustoće vode iz razloga što prilikom formiranja leda nastaju šupljine. Kada se molekule vode ugrađuju u kristale leda zauzimaju položaje jedna u odnosu na drugu tako da se molekule vode povezuju vodikovim vezama na energetski najpovoljniji način.

Isparavanje tekuće faze u parnu fazu odvija se u točka vrenja tekućine, odnosno u točki u kojem se formira prvi parni mjehurić. Pri točno zadanoj temperaturi moramo snižavati tlak do trenutka kad se prvi mjehurić formira (Slika 4). U oba slučaja potrebno je podešavati T ili p sve dok zbroj svih molnih udjela parne faze ne dođe do 1, $\sum y_i = 1$ ili $\sum K_i x_i = 1$. [10]



Slika 4. (a)Kapljica vode na podlozi temperature oko 98°C-voda vrije; (b) Kapljica vode na podlozi temperature oko 200°C – čini se da kapljica vode eksplodira i rastavlja se na više manjih kapljica;(c) Kapljica vode na podlozi temperature oko 320°C – čini se da kapljica vode lebdi nad podlogom. [10]

Prva međunarodna norma za termodinamička svojstva vode i pare za znanstvenu i industrijsku upotrebu dana je u dokumentu koji je 1968. godine objavio *International Formulation Committee* (IFC-68), a koji je do danas više puta nadopunjavan i mijenjan.

U navedenom dokumentu prikazana je tablica s termodinamičkim svojstvima vode na granici parne i tekuća faze u ovisnosti o promjeni temperature. Temperaturna promjena

obuhvaćala je raspon od 273,16 K (0°C) do 647,1 K (374°C), a vrijednosti termodinamičkih svojstava za temperaturu trojne točke vode i kritične točke vode dane su u Tablici 1. [7]

Tablica 1. Termodinamička svojstva vode i pare (b) kod temperature trojne točke vode, (c) kod temperature kritične točke vode (IFC-68) [7]

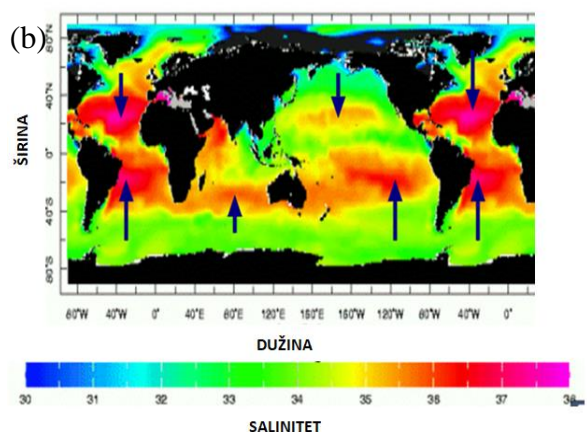
| ^b vrijednosti termofizikalnih svojstava kod temperature trojne točke vode | | | | | | | |
|--|------------|------------------------------|----------------------------|--|--|--|--------------------------|
| T K | p MPa | ρ kg m ⁻³ | h kJ kg ⁻¹ | s kJ kg ⁻¹ K ⁻¹ | c_v kJ kg ⁻¹ K ⁻¹ | c_p kJ kg ⁻¹ K ⁻¹ | w m s ⁻¹ |
| 647.096 ^c | 22.064 | 322 | 2084.26 | 4.407 | | | |
| ^c vrijednosti termofizikalnih svojstava kod temperature kritične točke vode | | | | | | | |
| T K | p MPa | ρ kg m ⁻³ | h kJ kg ⁻¹ | s kJ kg ⁻¹ K ⁻¹ | c_v kJ kg ⁻¹ K ⁻¹ | c_p kJ kg ⁻¹ K ⁻¹ | w m s ⁻¹ |
| 273.160 ^b | 0.000 612 | 999.793 0.00485 | 0.001 2500.92 | 0.0000 9.1555 | 4.2174 1.4184 | 4.2199 1.8844 | 1402.3 409.00 |

*Značenje pojedinog parametra objašnjeno je u literaturi [7]

2.1.2.1. Salinitet morske vode

Morska voda ima slična fizikalna svojstva kao i slatka (obična) voda koja se mogu opisati funkcijama temperature i tlaka. Važno fizikalno svojstvo morske vode je i **salinitet**, a njegove vrijednost se razlikuje ovisno o području koje prekriva more ili ocean (Slika 5a.). Maksimalni salinitet morska voda ima na oko 30° sjeverne i južne geografske širine (Slika 5b.). Na promjenu saliniteta utječu povećane količine anorganskih soli koje u mora dopijevaju rijekama, a posljedica su fizičkog i kemijskog ispiranja kopna, zatim povećane količine soli koje u more dopijevaju oborinama (SO₄²⁻ je dominantan ion u kišnici) te podmorska vulkanska aktivnost i hidrotermalni izvori koji donose velike količine aniona i kationa (osobito Ca²⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻). [8]

| (a) | More/Oceani | Salinitet (‰) |
|-----|----------------------------------|---------------|
| | Baltičko more | 5 - 8 |
| | Meksički zaljev i priobalne vode | 22 - 33 |
| | Atlantski ocean | 35 -37 |
| | Tihi ocean | 32 -37 |
| | Perzijski zaljev | 41 |
| | Crveno more | 40 |
| | Sredozemno more | 38 |



Slika 5. (a) Salinitet mora i oceana; (b) maksimalni salinitet u morima i oceanima (ljubičasto obojen)[8]

2.1.2.2.Temperatura

Temperatura i salinitet su najvažnija intenzivna svojstva za desalinacijske sustave jer određuju druga fizička i toplinska svojstva koja su povezana s morskom vodom pri približno atmosferskim tlakovima. U Tablici 2. prikazani su korelacijski izrazi za salinitet i temperaturu morske vode dobiveni na temelju mjerenih i empirijskih izračuna. [6]

Tablica 2. Korelacije za ovisnost temperature i saliniteta morske vode [6]

| Korelacije* | Literatura |
|--|------------|
| $S_R = 1.00557 \times S_K - 0.03016$ | [6] |
| $S_R = 1.815068 \times Cl$ | |
| $S_R = 1.00472 \times S_p$ | |
| $T_{90} = T_{68} - 0.00025 \times (T_{68} - 273.15)$ | |

*Značenje pojedinog parametra objašnjeno je u literaturi [6]

2.1.2.3. *Gustoća*

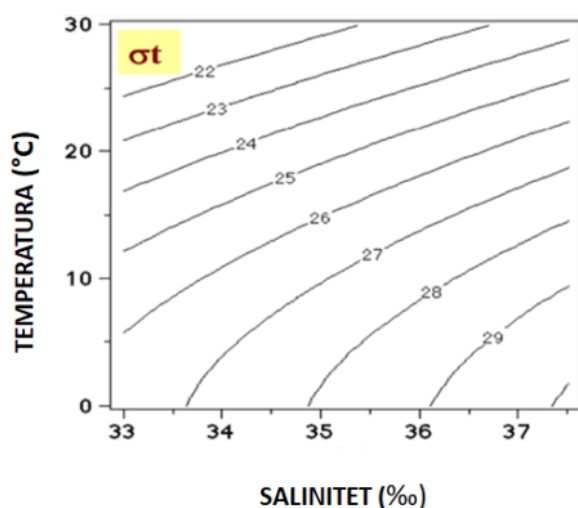
Gustoća predstavlja odnos mase i volumena nekog tijela:

$$\varphi = \frac{m}{V} \quad (1)$$

gdje: m predstavlja masu tvari [kg], V [m³] volumen u kojem je sadržana masa tvari, a φ gustoću tvari [kg/m³].

Gustoća ovisi o temperaturi, jer se s promjenom temperature uglavnom mijenja i volumen, pa samim time i gustoća tvari. Za plinovito agregatno stanje, gustoća ovisi i o tlaku koji vlada u tom plinu.

Zbog otopljenih soli morska je voda nešto gušća od destilirane vode (gustoća morske vode se uglavnom kreće u rasponu od 1.02 do 1.07 g cm⁻³). Gustoća morske vode se najčešće označava kao σ_t (sigma-t) koji ima sljedeći odnos prema gustoći: $\sigma_t = (\rho - 1) \times 100$ gdje je ρ specifična gustoća morske vode (npr. ako je $\rho = 1.02845$, tada je $\sigma_t = 28.45$). Dakle, za određivanje gustoće potrebno je znati temperaturu i salinitet, kako bi se iz T-S dijagrama dobila vrijednost σ_t (sigma-t), kao što je prikazano na Slici 6. [9]



Slika 6. T-S dijagram morske vode [9]

U Tablici 3. dane su korelacije za gustoću morske vode, s tim da su mjerenja provedena na modalnoj otopini morske vode (morske vode bez kalcija) i imaju točnost od $\pm 0,1\%$.

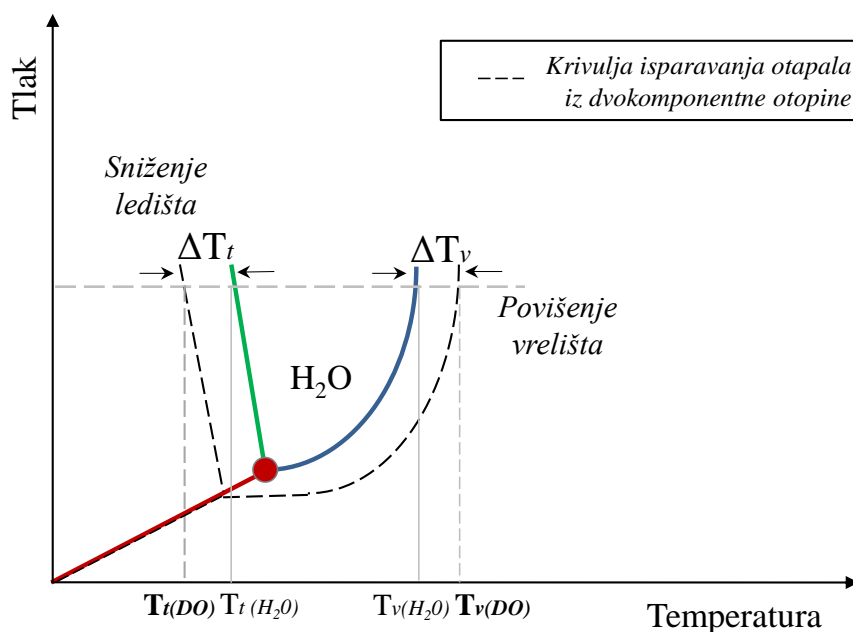
Tablica 3. Korelacije za gustoću morske vode [6]

| Korelacije* | Literatura |
|--|------------|
| $\rho_{sw} = 10^3 (A_1F_1 + A_2F_2 + A_3F_3 + A_4F_4)$ | [6] |
| $\rho_{sw} = \rho_w + AS_p + BS_p^{3/2} + CS_p^2$ | |
| $\rho_{sw} = (a_1 + a_2t + a_3t^2 + a_4t^3 + a_5t^4 + a_6p + a_7pt^2 + a_8pt^3 + a_9pt^4 + a_{10}p^2 + a_{11}p^2t + a_{12}p^2t^2 + a_{13}p^2t^3 + a_{14}p^3 + a_{15}p^3t + a_{16}p^3t^2 + a_{17}p^3t^3 + a_{18}p^3t^4) - (b_1S + b_2St + b_3St^2 + b_4St^3 + b_5Sp + b_6Sp^2)$ | |
| $\rho_{sw} = (a_1 + a_2t + a_3t^2 + a_4t^3 + a_5t^4) + (b_1S + b_2St + b_3St^2 + b_4St^3 + b_5S^2t^2)$ | |

*Značenje pojedinog parametra objašnjeno je u literaturi [6]

2.1.2.4. Tlak pare otapala i povišenje vrelišta

Povećanjem slanosti morske vode dolazi do sniženja tlaka pare otapala (H_2O), zbog čega je temperatura vrelišta morske vode viša od temperature vrelišta čiste vode pri zadanom tlaku.



Slika 7. Sniženje ledišta i povišenje vrelišta morske vode (p-T dijagram) (K.Margeta)

Na Slici 7. prikazan je fazni dijagram dvokomponentne otopine ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, crtkana linija) u odnosu na H_2O , iz kojeg je vidljivo kako je točka vrelišta dvokomponentnog sustava

viša od točke vrelišta vode, pa samim time NaCl ne isparava, već isparava samo jedna komponenta, u ovom slučaju voda. Također, dodatkom NaCl u vodu, smanjuje se točka tališta, pa je tako temperatura tališta vode viša od temperature tališta dvokomponentne otopine.

Povišenje vrelišta - temperatura vrelišta morske vode viša je u odnosu na temperaturu vrelišta obične vode. Otopljene tvari u morskoj vodi smanjuju tlak pare otapala (voda) te je potrebno dovesti dodatnu energiju (toplinu) kako bi se postigla točka vrelišta otopine (voda + otopljene anorganske soli). Povišenje vrelišta definirano je izrazom:

$$\Delta T = K_b \cdot b \quad (2)$$

gdje je: K_b – ebulioskopska konstanta otapala [Kkg/mol]; b – molalitet [mol/kg].

Osim toga, tlak pare morske vode se može izračunati preko podataka za osmotski tlak ili preko podataka za temperaturu ledišta.

Sniženje ledišta - temperatura ledišta morske vode snižava se s povećanjem saliniteta. Dok je točka ledišta obične vode na 0°C, morska voda saliniteta 35‰ leđi se na temperaturi od –1.9°C. Sniženje ledišta možemo prikazati izrazom

$$\Delta T = K_E \cdot b \quad (3)$$

gdje je: K_E – krioskopska konstanta otapala [Kkg/mol]; b - molalitet [mol/kg].

Za prvu aproksimaciju izračuna tlaka pare morske vode može se koristiti Raoultov zakon, uz pretpostavku da se radi o idealnoj otopini. Prema Raoultovom zakonu, tlak pare morske vode ($p_{v,sw}$) je jednak umnošku molnog udjela vode u morskoj vodi (x_w) i tlaku pare čiste vode ($p_{v,w}$). Molni udio vode u morskoj vodi je funkcija saliniteta. Međutim, pretpostavka o idealnoj otopini morske vode zanemaruje među-ionske interakcije. [6]
Korelacije za tlak pare morske vode i povišenja vrelišta su dane u Tablici 4.

Tablica 4. Korelacije za tlak pare morske vode i visine vrelišta [6]

| Korelacije | Literatura |
|--|------------|
| $p_{v,w}/p_{v,sw} = 1 + 0.57357 \times (S/(1000-S))$ | [6] |
| $(p_{v,w} - p_{v,sw})/p_{v,w} = 9.206 \times 10^{-4} Cl + 2.360 \times 10^{-6} Cl^2$ | |
| $\log_{10}(p_{v,w} - p_{v,sw}) = -2.1609 \times 10^{-4} S_p - 3.5012 \times 10^{-7} S_p^2$ | |
| $\ln p_{v,sw} = 24.4543 - 67.4509 (100/T_{48}) - 4.8489 \ln (T_{48}/100) - 5.44 \times 10^{-4} S_p$ | |
| $p_{v,sw} = p_{v,w} + AS_p + BS_p^{3/2}$ | |
| $BPE = \frac{S_p T_{68}^2}{13832} [1 + 0.00137 T_{68} + 17.86 S_p - 0.00272 T_{68} \sqrt{S_p} - \frac{2.583 S (1-S_p)}{T_{68}} - 0.0152 S_p T_{68} (\frac{T_{68}-225.9}{T_{68}-236})]$ | |
| $BPE = A (S_p/34.46) + B (S_p/34.46)^2$ | |
| $BPE = AS^2 + BS$ | |

*Značenje pojedinog parametra objašnjeno je u literaturi [6]

2.1.2.5. Specifična entalpija

Entalpija u termodinamici predstavlja mjeru za unutarnji sadržaj toplinske energije i definirana je izrazom:

$$H = U + pV \quad (4)$$

gdje: H predstavlja entalpiju isparavanja [J/mol], U unutarnju energiju sustava [J], p [Pa], tlak, a V [m³] volumen.

Specifična entalpija je toplina (entalpija) koja je potrebna da se tekućina prevede u plinovito stanje na temperaturi vrelišta, izražena po jedinici mase i dana je izrazom:

$$h_i = \frac{H}{m} \quad (5)$$

gdje je: h_i specifična entalpija isparavanja [J/kg], a m [kg] masa tvari.

Morska voda je definirana kao binarna mješavina vode i morskih soli, pa entalpija morske vode, pri stalnom tlaku i temperaturi iznosi:

$$h_{sw} = x_s h_s + (1 - x_s) h_w \quad (6)$$

gdje je: h_s parcijalna specifična entalpija morske soli [J/kg], h_w je djelomična specifična entalpija vode [J/kg], a x_s je maseni udio soli u otopini.

Vrijednosti obje entalpije se mogu dobiti kalorimetrijskim mjerenjem toplinskog kapaciteta i iz topline miješanja otopine morske soli.

Dostupne korelacije za specifičnu entalpiju morske vode navedene su u Tablici 5. [6]

Tablica 5. Korelacije za specifičnu entalpiju morske vode[6]

| Korelacije | Literatura |
|--|------------|
| $h_{sw} = 4.2044 t_{68} - 0.00057 t_{68}^2 - S_p (6.99 t_{68} - 0.0343 t_{68}^2) - S_p^2 (464 - 19.6 t_{68} + 0.3 t_{68}^2)$ | [6] |
| $h_{sw} = h_w - (A S_p + B S_p^{3/2} + C S_p^2)$ | |
| $h_{sw} = h_w - [S(27062.623 + S) + S(6835.675 + S) \times t]$ | |

*Značenje pojedinog parametra objašnjeno je u literaturi [6]

2.1.2.6. Slobodna Gibbsova energija

Uloženi su značajni naponi da bi se postavila temeljna termodinamička jednadžba za morsku vodu slična onima koje su postavljene za čistu vodu međutim dosad nije pronađena jednadžba koja bi definirala Gibbsovu energiju morske vode obuhvativši sve parametre koji su značajni za morsku vodu.

Slobodna Gibbsova energija (G) je energija oslobođena/apsorbirana u povratnom/reverzibilnom procesu pri stalnom tlaku i temperaturi. Slobodna Gibbsova energija je dana jednadžbom :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (7)$$

gdje: ΔG predstavlja promjenu Gibbsove energije, ΔH - promjenu entalpije,
 T - termodinamičku temperaturu i ΔS - promjenu entropije.

U procesima koji se odvijaju spontano, Gibbsova energija se smanjuje ($\Delta G < 0$) dok se entropija povećava, a u slučajevima kad je sustavu potrebno dovesti energiju promjena Gibbsove energije je pozitivna ($\Delta G > 0$).

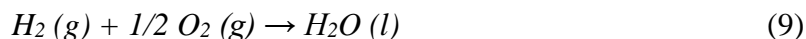
Kako bi se bolje razumjela slobodna Gibbsova energija, najbolje ju je tumačiti kroz jednadžbu:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (8)$$

gdje je: $\Delta_r G$ energija koja se može pretvoriti u fizikalni rad, $T\Delta_r S$ predstavlja energiju koja se ne može iskoristiti za obavljanje rada (degradirana energija).

Prikazana jednadžba (8) predstavlja ukupnu reakcijsku energiju koja može imati pozitivan predznak (sustav veže energiju – endotermna reakcija) i negativan predznak (ako dolazi do oslobađanja energije – egzotermna reakcija).

To možemo pojasniti na primjeru egzotermne reakcije za vodu:



za koju vrijede standardne veličine: $\Delta_r H^\circ = -285.8$ kJ/mol, $T \cdot \Delta_r S^\circ = -44.7$ kJ/mol, $\Delta_r G^\circ = -237.1$ kJ/mol.

U jednadžbi (9) se po jednom molu oslobodi 285.8 kJ energije, no to ne znači da je cijeli iznos energije iskoristiv za obavljanje rada obzirom da se radi o egzotermnoj reakciji.

Razlog nepotpune iskoristivosti energije je taj što ovom reakcijom dolazi do povećanja uređenosti sistema, odnosno dolazi do smanjenja entropije.

Od oslobođenih 285.8 kJ/mol energije, okolini se preda 44.7 kJ/mol da bi došlo do povećanja entropije. To znači da je od ukupne oslobođene energije ostalo 237.1 kJ/mol slobodne energije koja se može iskoristiti za rad i upravo ta energija je slobodna Gibbsova energija. [11]

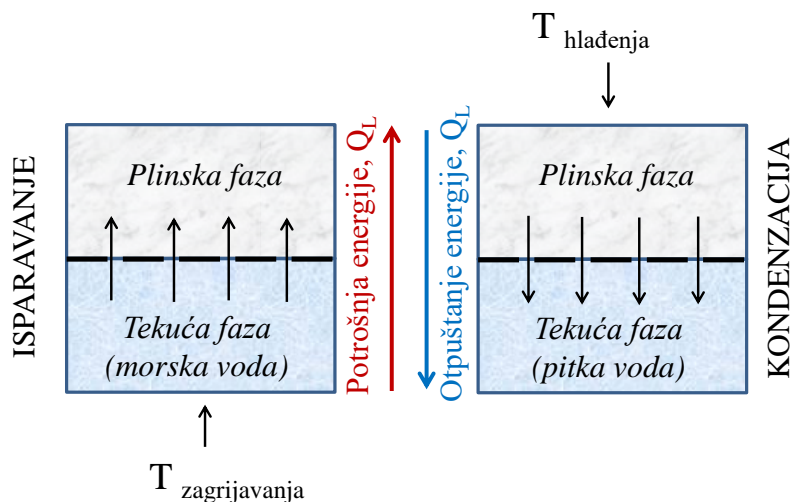
2.1.2.7. Latentna toplina

Latentna toplina je količina toplinske energije koju neka masa tvari mora primiti ili predati iz okoline kako bi promijenila svoje agregatno stanje, a definirana je izrazom:

$$Q_L = mL \quad (10)$$

gdje je: L specifična latentna toplina po jedinici mase te tvari (J/kg), Q_L je toplina koju neka masa tvari treba predati ili primiti iz okoline kako bi promijenila svoje agregatno stanje (J), a m je masa tvari (kg).

Za čistu vodu latentna toplina isparavanja ovisi o temperaturi (Slika 8).



Slika 8. Procesi isparavanja i kondenzacije vode (K.Margeta)

Opća definicija kojom opisujemo pojam *isparavanja* odnosi se na prijelaza tvari iz tekućeg u plinsko stanje, odnosno do isparavanja dolazi kada molekule tekućine koja se zagrijava poprime dovoljno energije da se prevladaju međumolekularne sile unutar tekućine i tlak iznad njezine površine. Isparavanje vrenjem nastupa kada se tlak pare u tekućini izjednači s ukupnim tlakom iznad tekućine. Vrelište označava temperaturu vrenja tekućine koje raste povećanjem tlaka nad tekućinom, odnosno smanjuje se s njegovim opadanjem. Temperatura će ostati konstantna tijekom procesa isparavanja, a početak će rasti tek daljnjim zagrijavanjem (pregrijavanjem) plinske faze.

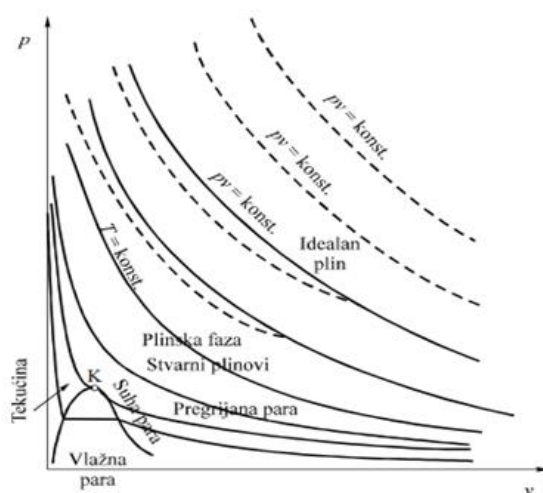
Obrnuti proces od isparavanja je *kondenzacija* kod kojeg se plinska faza, pri određenim uvjetima tlaka i temperature, prevodi u tekuću fazu. Kondenzacija se odvija u dvije faze (tekuća i plinske) pri čemu se odnos tekuće faze tog dvofaznog sustava u odnosu na plinsku fazu sve više povećava. Obje su faze tijekom kondenzacije u ravnoteži jer su pri istoj i stalnoj temperaturi i tlaku (međusobno su ovisne). Obzirom da ovdje možemo govoriti o dvofaznom sustavu koji se sastoji od tekućine i pare, a čiji su specifični volumeni odnosno gustoće različiti, ovu ravnotežu možemo nazvati heterogena ravnoteža. Za vrijeme

kondenzacije tlak se ne mijenja. Tek nakon što se kondenzirala sva para i zauzela volumen tekućine, tlak će porasti pri novom smanjivanju volumena.

Isparavanje i kondenzacija su povratni procesi koji se odvijaju uz postojanje toplinske i mehaničke ravnoteže.

Pri odgovarajućim uvjetima temperature i tlaka dolazi se do kritičnog stanja, odnosno kritične točke koja je definirana kritičnom temperaturom (T_k) i kritičnim tlakom (T_p) i kritičnim volumenom (T_v). U kritičnom stanju tekuća faza se direktno pretvara u parnu fazu (bez pojave magle).

Vlažna para (nastaje prije postizanja kritične točke) i suha para na nekom određenom tlaku imaju temperature vrelište na tom tlaku. Daljnjim zagrijavanjem pare (pregrijana para), para poprima svojstva idealnog plina (Slika 9.). [12]



Slika 9. Prikaz područja idealnog plina, realnih plinova, pregrijane, suhe i vlažne pare [12]

Prilikom isparavanja vode iz morske vode, latentna toplina isparavanja je razlika između specifične entalpije pare (koja je ista kao i za čistu vodu) i parcijalne specifične entalpije vode u otopini morske vode. Za prvu aproksimaciju, parcijalna specifična entalpija vode u morskoj vodi se može gledati kao idealna otopina. U tom slučaju, parcijalna specifična entalpija vode u otopini je jednaka specifičnoj entalpiji čiste vode. Prema tome, latentna toplina isparavanja morske vode je jednaka entalpiji isparavanja čiste vode. Međutim, ova količina je po jedinici mase vode i potrebno ju je pretvoriti u jedinicu mase morske vode

koristeći definiciju saliniteta (Slika 10). Dakle, može se dobiti jednostavna jednadžba za latentnu toplinu morske vode kao funkcija latentne topline čiste vode i saliniteta:

$$h_{fg,sw} = h_{fg,w} \times (1-S/1000) \quad (10)$$

gdje je: $h_{fg,sw}$ specifična latentna toplina morske vode [J/kg], a $h_{fg,w}$ predstavlja specifičnu latentnu toplinu čiste vode [J/kg].

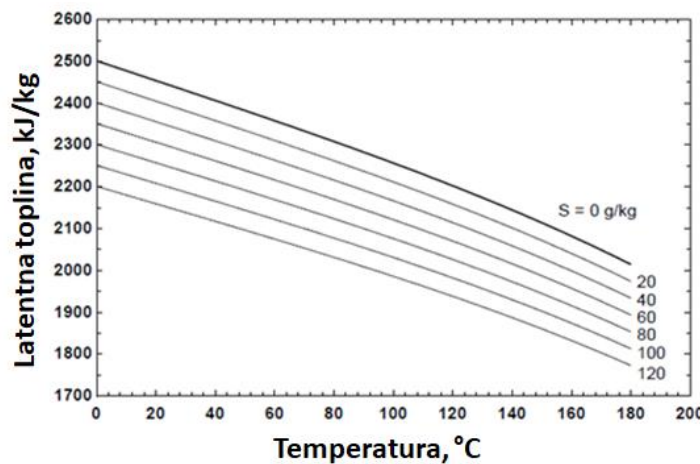
Međutim, ako se voda ne uzima kao idealna otopina, parcijalna specifična entalpija vode u morskoj vodi dana je izrazom:

$$h_{sw} = h_w + \frac{RT^2}{1000} \frac{\partial \phi}{\partial T} b \quad (11)$$

gdje je: ϕ osmotski koeficijent, h_{sw} je parcijalna specifična entalpija vode u morskoj vodi po jedinici mase čiste vode, h_w je specifična entalpija čiste vode po jedinici mase čiste voda i b je ukupni molalitet svih otopljenih tvari. Stoga latentna toplina isparavanja morska voda se može napisati kao:

$$h_{fg,sw} = (1-S/1000) (h_{fg,w} - \frac{RT^2}{1000} \frac{\partial \phi}{\partial T} b) \quad (11)$$

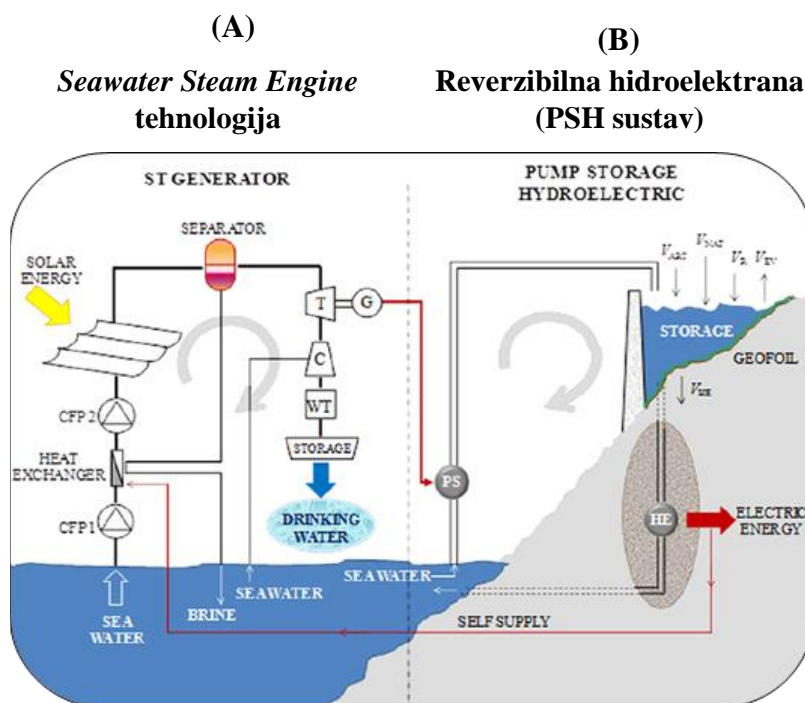
Koristeći literaturne podatke za osmotski koeficijent morske vode, latentna toplina isparavanja morske vode može se izračunati iz jednadžbe (11.), [6].



Slika 10. Latentna toplina morske vode u ovisnosti o temperaturi i salinitetu [6]

2.2. Seawater Steam Engine(SSE)tehnologija

Nova tehnologija *Seawater Steam Engine* daje znanstveni i tehnološki iskorak u razvoju desalinacijskih tehnologija. Sastoji se od integriranog sustava koji objedinjuje sustav nazvan (A) *Seawater Steam Engine* u kojem se iz tri prirodna izvora: obnovljivih izvora energije (Sunce, vjetar i drugi), morske vode (radni fluid) i gravitacije, istovremeno i kontinuirano, dobiva pitka voda i energija, te (B) reverzibilne hidroelektrane, koja služi za skladištenje energije odnosno za održavanje ravnoteže između ljetnih viškova i zimski manjkova solarne energije (Slika 11.). [4]



Slika 11. Integrirani sustav Seawater Steam Engine tehnologije [4]

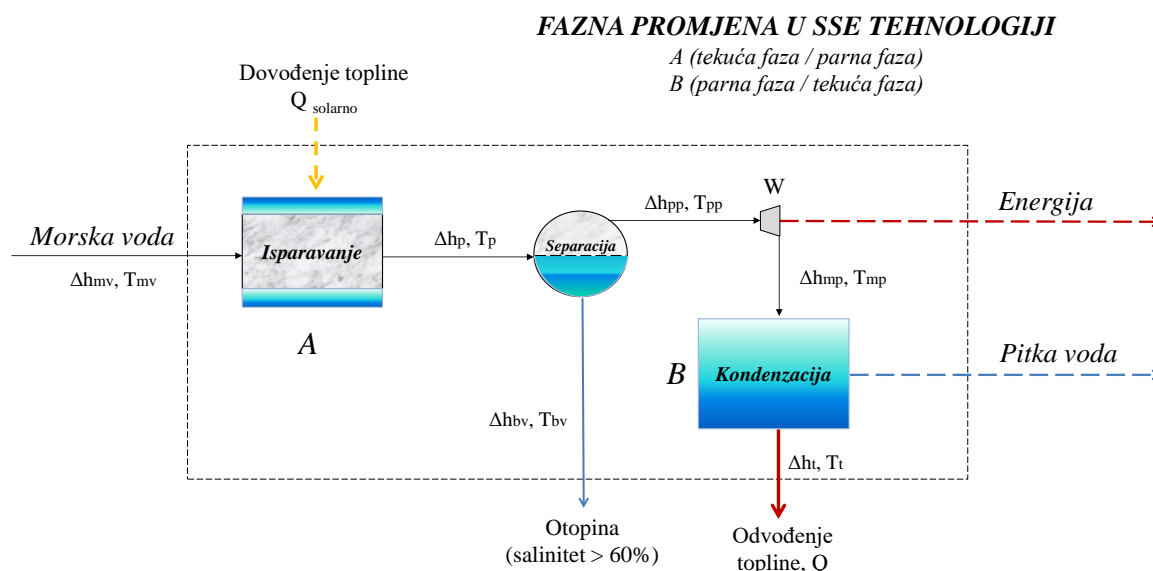
2.2.1. Fazne promjene i separacija radnog fluida u SSE tehnologiji

Kao što je navedeno u poglavlju 2.2., u SSE tehnologiji kao radni fluid koristi se morska voda čiji kemijski sastav, opisan u poglavlju 2.1.1., pokazuje da morska voda sadrži više od 95% vode od ukupnog sastava morske vode. Preostali dio otpada na različite soli i druge komponente prisutne u morskoj vodi.

Morska voda ima slična fizikalna svojstva kao i slatka (obična) voda koja se mogu opisati funkcijama temperature i tlaka. Važno fizikalno svojstvo morske vode je i salinitet

kojima različite vrijednosti ovisno o količini otopljenih soli, kao i o drugim faktorima opisanim u poglavlju 2.1.1.

Proces isparavanja (prijelaza iz tekuće u parnu fazu) u SSE tehnologiji odvija se u kolektorskoj cijevi, a proces kondenzacije odvija se u kondenzatoru nakon separacije pare iz morske vode u visokotlačnom separatoru i nakon prolaska kroz turbinu (Slika 12.)



Slika 12. Prikaz faznih promjena i termodinamičkih parametara

SSE tehnologije (K.Margeta)

(Legenda: A – proces isparavanja; B - proces kondenzacije; Δh_{mv} – promjena entalpije (morska voda na ulazu u kolektorsku cijev); T_{mv} – temperatura morske vode na ulazu u kolektorsku cijev; Δh_p – promjena entalpije (para na izlazu iz kolektorske cijevi); T_p – temperatura (para na izlazu iz kolektorske cijevi); Δh_{pp} – promjena entalpije (pregrijana para); T_{pp} – temperatura (pregrijana para); Δh_{mp} – promjena entalpije (mokra para); T_{mp} – temperatura (mokra para); Δh_t – promjena entalpije (tekuća faza na izlazu iz kondenzatora); T_t – temperatura (tekuća faza na izlazu iz kondenzatora); Q_{solarno} – toplina (iz solarne energije); Q – odvođena toplina; W – mehanička energija)

Za modeliranje, analizu i dizajn različitih desalinacijskih procesa potrebno je točno odrediti fizička i toplinska svojstva morske vode. Razlike između svojstava slatke (obične) vode i morske vode kao što su gustoća, specifični toplinski kapacitet i vrelište, čak i ako su u području od 5 do 10%, mogu utjecati za dizajn desalinacijskog sustava. Temperatura i salinitet su najvažnija intenzivna svojstva za desalinacijske sustave i određuju druga fizička i termička svojstva koja su povezana s morske vode pri atmosferskim tlakovima.

Svojstva morske vode na temperaturama i tlakovima višim od atmosferskih nisu mjerena i time nisu dostupna u literaturama, pa SSE tehnologija opisana u ovom radu

predstavlja značajan znanstveni i tehnološki iskorak u odnosu na ulazne parametre tlaka (80 bara) i temperature ($> 300^{\circ}\text{C}$).

Osim navedenih parametara na Slici 12., vrlo važan parametar je i maseni protok. Količina vode koju *Seawater Steam Engine* tehnologija može proizvesti u osnovi predstavlja onu količinu vodene pare koja se u visokotlačnom separatoru (Slika 12.) izdvoji iz morske vode. Dakle, kako je to prikazano na Slici 12., ukupna količina ulazne morske vode masenog protoka (\dot{m}_M) dijeli se na maseni protok pare (\dot{m}_V) i na maseni protok otopine saliniteta $> 60\text{‰}$ (\dot{m}_B), prema izrazu [4]:

$$\dot{m}_M = \dot{m}_V + \dot{m}_B \quad (12)$$

Cijela ideja separacije, u konkretnom slučaju svodi se na količinu isparene vode u odnosu na ulaznu morsku vodu, a preveliko isparavanje nije poželjno jer onda može doći do začepljenja separatora s većom količinom soli, dok premalo isparavanje (tj, da je $\dot{m}_V \approx 0$) ne osigurava dovoljnu količinu pare u separatoru, a upravo ta para je para koja prenosi energiju do turbine i kasnije se prevodi u pitku vodu. Zbog toga najpoželjniji odnos separacije predstavlja slučaj u kojem je ispareni dio vode m_V i maseni protok tekuće faze koji je mogao, a nije ispario (“potencijalno isparivi dio vode”), približno jednak, odnosno 50%:50%.

Konačna bilanca masenih protoka separacijskog procesa u SSE tehnologiji dana je izrazom [4]:

$$\dot{m}_V = (1 - s - w) \dot{m}_M - \dot{m}_{H_2O, sat} \quad (13)$$

gdje je: \dot{m}_V – maseni protok pare, S salinitet, w omjer parne i tekuće faze, \dot{m}_M - maseni protok morske vode, maseni protok vode u saturiranoj otopini (otopina saliniteta $> 60\text{‰}$) $\dot{m}_{H_2O, sat}$, za definirane uvjete (temperature i tlaka).

Jednadžba (13) je važna za termodinamičku analizu sustava, pri čemu je potrebno uzeti u obzir sve relevantne parametre sustava (gustoću, tlak, temperaturu, entalpiju, entropiju, specifičnu toplinu, površinu, salinitet, itd.), pri čemu su termodinamička svojstva morske

vode mogu izračunati pomoću osmotskog koeficijenta kako je opisano u Stoughtona i Lietzke [34].

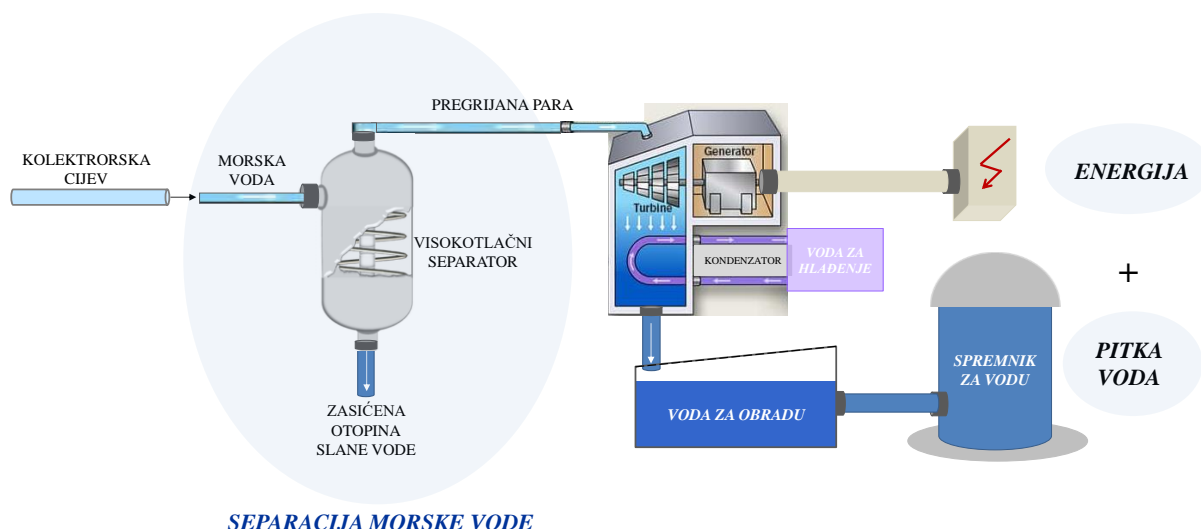
Da bi se odredila količina destilirane, odnosno pitke vode na izlazu iz SSE sustava, potrebno je odrediti snagu turbine P_t , a koja je definirana izrazom [4]:

$$P_t = \eta_{TUR} \cdot \dot{m}_V \cdot \Delta h \quad (14)$$

gdje η_{TUR} predstavlja učinkovitost turbine, \dot{m}_V maseni protok pare kroz sistem, Δh razliku entalpije pare na ulazu i izlazu turbine.

2.2.2. Separacija morske vode u visokotlačnom separatoru SSE tehnologije

U SSE tehnologiji opisanoj u poglavlju 2.2. i 2.2.1. morska se voda, kao radni fluid, nakon zagrijavanja u kolektorskom sustavu (fazna promjena (A) iz tekuće u parnu fazu prikazana na Slici 12.), separira u visokotlačnom separatoru na parnu i tekuću fazu. Dobivena para se dodatno zagrijava i nastaje pregrijana para koja pokreće turbinu i pomoću generatora se proizvodi električna energija. Istovremeno, prolaskom kroz turbinu i hlađenjem u kondenzatoru (fazna promjena (B) iz parne u tekuću fazu prikazana na Slici 12.) dobije se destilirana voda koja se obrađuje postupcima naknadne obrade (mineralizacija, kloriranje, podešavanje pH vrijednosti) i skladišti kao voda za piće dostupna krajnjem potrošaču tijekom cijele godine (Slika 13.). [4]



Slika 13. Separacijski proces SSE tehnologije i dobivanje pitke vode (K. Margeta)

2.2.3. Visokotlačni separator u SSE tehnologiji

Budući da je SSE tehnologija još u fazi istraživanja, za razmatranje separacijskog procesa u visokotlačnom separatoru koristit će se dosadašnja istraživanja sličnih tehnologija Direct Steam Generation (DSG) sustava.

Prvi prototip visokotlačnog separatora za korištenje u SSE tehnologiji napravljen je 2015. godine na Fakultetu za strojništvo, Sveučilišta u Ljubljani (Slovenija) u suradnji s tvrtkom „ECOM-Ruše“ iz Slovenije (Slika 14. A) i on će sigurno doživjeti mnoge izmjene.

Prva preliminarna ispitivanja napravljena su samo u svrhu određivanja karakteristika novog visokotlačnog separatora [4.]. Obzirom da se u SSE tehnologiji koriste visoki tlakovi (80 bara) i temperature $> 300^{\circ}\text{C}$, u početnoj fazi testiranja prototipa visokotlačnog separatora korištene su niže temperature i tlakovi, koji će daljnjim istraživanjima i povećavati.

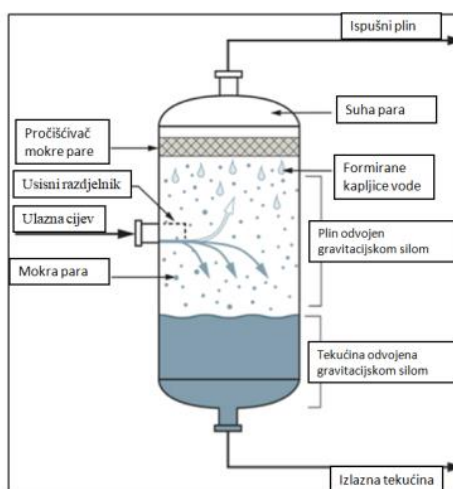
Separacijski proces u SSE tehnologiji odvijat će se u separatoru vertikalnog tipa (ciklonski separator ili neka druga vrsta separatora), a za određivanje učinkovitosti separacije koristit će se teorijski aspekti koji su već istraženi za takav tip separatora (Slika 14. B). Isto tako uspoređivat će karakteristike i s drugim vrstama separatora kako bi se dobila učinkovita separacija koja u konačnici utječe i na efikasnost cijelog procesa dobivanja energije i pitke vode.

Prototipi, ciklonskog separatora i separatora s preprekama (baffle separator) testirani su na postrojenju Almeira (Španjolska). [13]

(a)

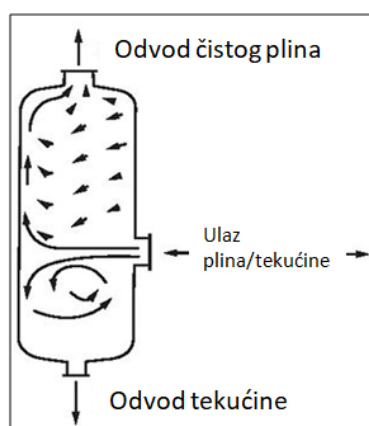


(b)



Slika 14.(a) Prototip visokotlačnog separatora za SSE tehnologiju konstruiran na Fakultetu za strojništvo, Sveučilišta u Ljubljani (Slovenija) u suradnji s tvrtkom „ECOM-Ruše“ iz Slovenije;(b) Separacijski proces u vertikalnom visokotlačnom separatoru; [14,15]

U ciklonskom separatoru za odvajanje faza odgovorne su centrifugalne sile. Smjesa morske vode i pare nakon zagrijavanja u kolektorskoj cijevi ulazi tangencijalno u ciklon što uzrokuje spiralno gibanje plinske faze. Aksijalni protok usmjeren je prema dolje u vanjskom području i prema gore u području pare. Čestice se kreću prema dolje u sabirnu komoru. Pojednostavljen prikaz odvajanja u ciklonskom separatoru prikazan je na Slici 15.



Slika 15. Pojednostavljeni prikaz odvajanja u ciklonskom separatoru [15]

Ovisno o vrsti čestica koje se razdvajaju, koriste se različite geometrijske izvedbe ciklonskih separatora. Za odvajanje tekućina ne treba imati stožasti dio u donjem dijelu ciklona. Umjesto toga, koristi se jednostavan cilindrični ciklon, koji se može podijeliti na gornji dio gdje se odvija odvajanje parne faze i donji dio gdje se prikuplja tekućina. Ovaj dizajn ima prednost što osigurava dobro definiranu situaciju protoka u gornjem dijelu.

Posebna pažnja treba se usmjeriti na razinu tekućine u donjem dijelu separatora kako bi se izbjegao problem usisavanja pare u izlaz za tekućinu. [13]

Karakteristične veličine za efikasnost procesa separacije su *gubitak tlaka* (15) i *učinkovitost separacije* (16) koji su definirani izrazima:

$$\zeta = \frac{\Delta p}{\frac{\rho}{2} w^2} \quad (15)$$

gdje je: Δp promjena tlaka, ρ gustoća tekućine, a w je brzina.

Koeficijent gubitka tlaka ovisi o kvaliteti pare na ulazu separatora, ali ne i o radnom tlaku. U slučaju ciklona, koeficijent gubitka tlaka je vrlo osjetljiv na unutarnji promjer ciklona.

$$\eta_{sep} = \frac{\dot{m}_{L,sep}}{\dot{m}_L} \quad (16)$$

Radni tlak i unutarnji promjeri ciklona nemaju značajan utjecaj na učinkovitost odvajanja.[13]

Efikasnost cijelog SSE sustava ovisi o učinkovitosti separacije parne faze od tekuće faze. Parametri koji utječu na učinkovitost separacije mogu se podijeliti na:

- *tehničke karakteristike separatora* (u posljednjih nekoliko godina, uporaba računalne dinamike fluida (CFD) omogućila je bolji uvid i bolju definiciju ponašanja tekućine unutar uređaja za razdvajanje. CFD je pružio osnovu za značajna poboljšanja dizajna i separatora.);

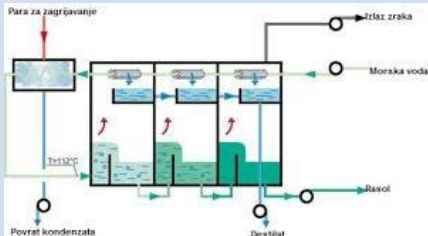
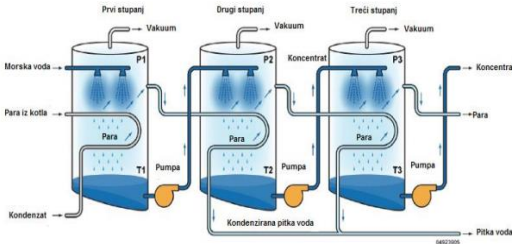
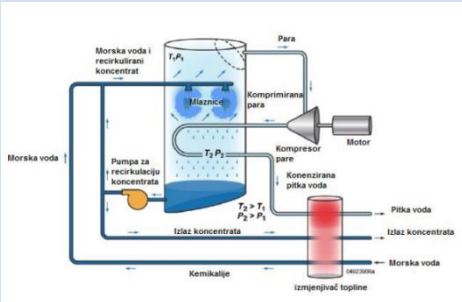
- *fizikalno - kemijske karakteristike ulaznog radnog fluida;*
- *strujanje radnog fluida* (oblik strujanja, brzina strujanja i dr.; postoji problem isprekidanog protoka);
- *problemi kod separacije* (taloženje, „carryover“ - u parnoj fazi se nalaze čestice soli koje imaju negativni učinak na turbine – nastaje korozija; veći problem predstavlja prisutnost kapljica u parnoj fazi nego prisutnost parne faze u tekućoj fazi);
- *korozijski procesi* (u cijevima, na brtvama i dr.). [4]

2.3. Industrijska primjena desalinacijskih procesa

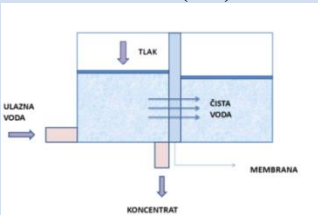
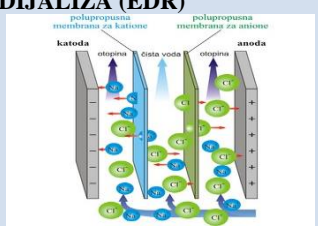
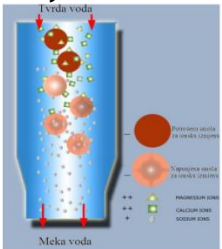
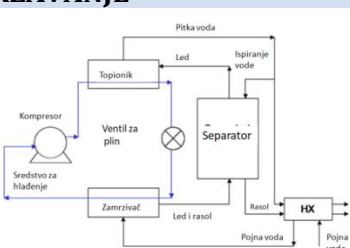
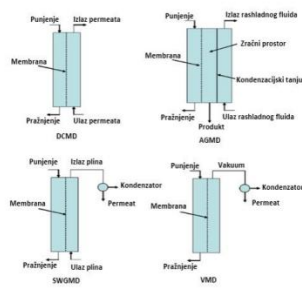
2.3.1. Toplinski procesi

Za primjenu tehnologije desalinacije razvijeni su toplinski procesi prikazani u Tablici 6.

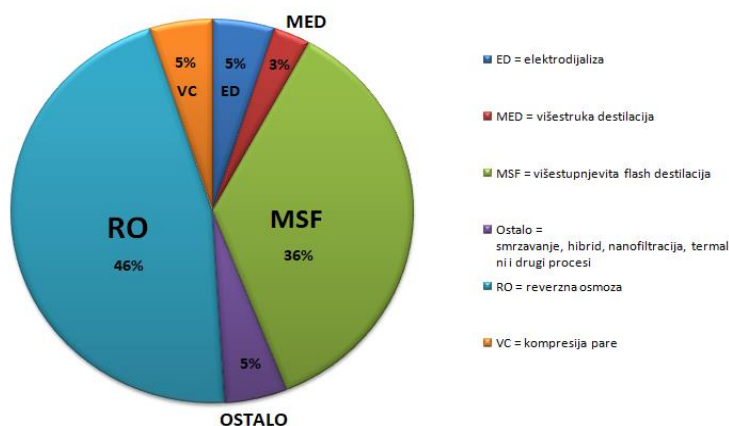
Tablica 6. Tehnologije toplinske desalinacije

| TEHNOLOGIJE TOPLINSKE DESALINACIJE | | |
|--|---|------|
| B.1. VIŠESTUPNJEVITA FLASH DESTILACIJA (MSF)  | OSNOVNE KARAKTERISTIKE: <ul style="list-style-type: none">- dobivanje kvalitetne slatke vode s vrlo niskim koncentracijama soli (10 ppm ili manje)- primarna tehnologija koja se koristi za desaliniziranje morske vode- pojna smjesa se zagrijava u grijaču rasola i prolazi kroz flash komore | [16] |
| B.2. VIŠESTRUKA DESTILACIJA (MED)  | OSNOVNE KARAKTERISTIKE: <ul style="list-style-type: none">- dolazi do sniženja tlaka kroz nekoliko stupnjeva čime se pojnoj vodi omogućava vrenje bez dovoda topline nakon prvog stupnja- pojna voda zagrijava cijevi i služi kao izmjenjivač topline za isparavanje slane vode na drugoj strani- energija korištena za isparavanje vode je toplina kondenzacije pare u cijevi- isparena slana voda sa smanjenim udjelom soli kondenzira dajući pitku vodu i otpušta toplinu za isparavanje preostale morske vode | [17] |
| B.3. KOMPRESIJA PARE  | OSNOVNE KARAKTERISTIKE: <ul style="list-style-type: none">- za mala do srednja desalinacijska postrojenja- mehanička kompresija pare (slika) se pokreće električnom strujom (vanjski izvor)- medij (vodena para) se odvodi u mehanički kompresor pare, uz pomoć kojeg se povećava tlak i toplina, te se takva para koristi za zagrijavanje pojne vode (iste ili druge faze unutar procesne jedinice) | [17] |

Tablica 7. Membranske tehnologije i ostale tehnologije desalinacije

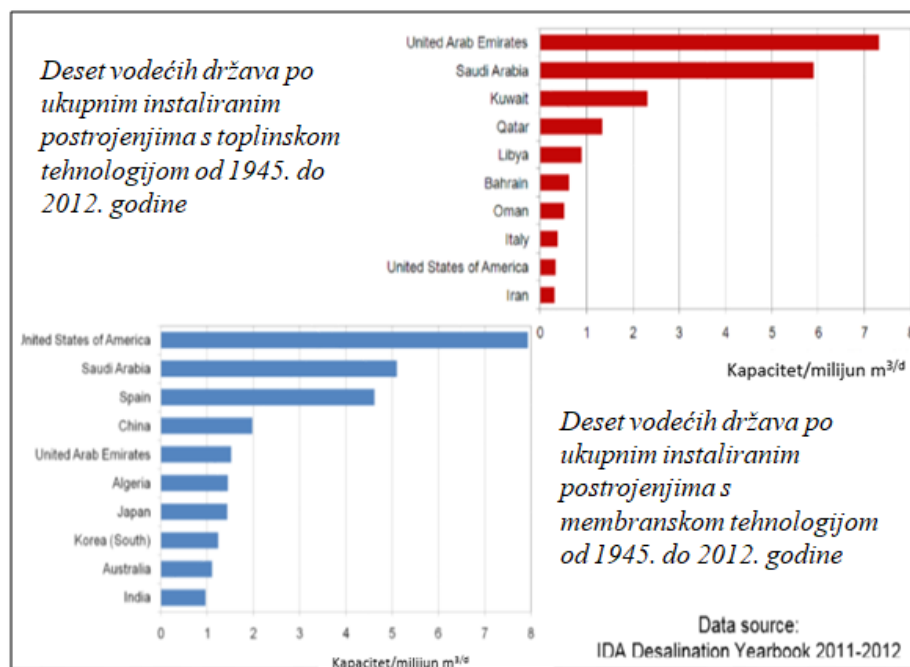
| TEHNOLOGIJE MEMBRANSKE DESALINACIJE | | |
|---|--|----------------------|
| <p>A.1. REVERZNA OSMOZA (RO)</p>  | <p>OSNOVNE KARAKTERISTIKE:</p> <ul style="list-style-type: none"> - oblik filtracije pod tlakom - filter je polupropusna membrana koja propušta vodu, a zadržava sol - glavni energetski uvjet je tlačenje pojne vode - najčešće korištene vrste RO: spiralna membrana i membrana šupljih vlakana | <p>[18] [17]</p> |
| <p>A.2. ELEKTRODIJALIZA (ED) / REVEZIBILNA ELEKTRODIJALIZA (EDR)</p>  | <p>OSNOVNE KARAKTERISTIKE:</p> <ul style="list-style-type: none"> - elektrokemijski proces separacije - koristi električnu struju za selektivni prijelaz iona soli kroz membranu (voda zaostaje) - membrane se sastoje od ravnih polimera podvrgnutih posebnim tretmanima u kojima se pukotine mikro veličine proizvode u plastičnoj površini filma - EDR isto kao i ED, samo su proizvodni kanal i kanal za rasol jednaki u izvedbi | <p>[18]</p> |
| OSTALE TEHNOLOGIJE DESALINACIJE | | |
| <p>C.1. IONSKA IZMJENA</p>  | <p>OSNOVNE KARAKTERISTIKE:</p> <ul style="list-style-type: none"> - koriste se ionski izmjenjivači koji mogu vezati ione iz otopine, te istovremeno otpuštati jednaku količinu istoimeno nabijenih iona u otopinu - ionski izmjenjivači (kationski, anionski) su uglavnom visokopolimerni spojevi - najčešće se koriste za pročišćavanje različitih otopina, lijekova, omekšavanje ili demineraliziranje vode | <p>[19]</p> |
| <p>C.2. SMRZAVANJE</p>  | <p>OSNOVNE KARAKTERISTIKE:</p> <ul style="list-style-type: none"> - slana voda se hladi ispod točke smrzavanja, prilikom čega dolazi do stvaranja kristala leda čiste vode koji plutaju po površini - postoje izravne i neizravne tehnike desalinacije smrzavanjem - zahtjeva manje energije od procesa destilacije, minimalni potencijal za koroziju i jako malo skaliranje ili taloženje | <p>[3]</p> |
| <p>C.3. MEMBRANSKA DESTILACIJA (MD)</p>  | <p>OSNOVNE KARAKTERISTIKE:</p> <ul style="list-style-type: none"> - separacija se odvija zbog razlike u tlakovima s obje strane membrane, a u procesu samo vodena para može proći kroz poroznu hidrofobnu membranu - poznata su 4 tipa membranske destilacije (slika): MD uz zračni prostor (AGMD), MD uz plin za ispiranje (SWGMD), destilacija izravnim kontaktom s membranom (DCMD), vakuumska membranska destilacija (VMD) - membrana je u direktnom kontaktu s vrućom pojnom smjesom, bez obzira na vrstu MD - membrane koje se koriste za MD suhi drofobne, visoko porozne te moraju imati nisku toplinsku vodljivost | <p>[20]</p> |

Danas se u svijetu, za proces desalinacije morske vode, najčešće koristi membranska tehnologija - reverzna osmoza (RO). Međutim taj proces je ograničen samo na razvijenije zemlje svijeta zbog velikih troškova procesa reverzne osmoze i velike potrošnje energije (Slika 16.).[3]



Slika 16. Udio korištenja RO u odnosu na druge tehnologije

Na Slici 17. prikazane su države koje su u potpunosti instalirale toplinske i membranske tehnologije od 1945 do 2012. godine.



Slika 17. Instalirane toplinske i membranske tehnologije u pojedinim državama od 1945 do 2012. godine. [21]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Seawater Steam Engine (SSE) tehnologija, opisana u poglavlju 2.2., predstavlja znanstveni i tehnološki iskorak u procesima desalinacije kojom se istovremeno i kontinuirano dobiva i energija i pitka voda iz morske vode korištene kao radni fluid. U ovom radu provedena je analiza i usporedba u odnosu na:

- ✓ korištenje različitih tehnologija desalinacije i njihove učinkovitosti kod separacije morske vode;
- ✓ količinu utrošena i proizvedene energija u postupcima desalinacije te usporedna analiza SSE tehnologije s ostalim tehnologijama;
- ✓ ključne parametre za separaciju morske vode u visokotlačnom separatoru SSE tehnologijom;
- ✓ promjenu specifične entalpije isparavanja (h_i) i promjenu gustoće (ρ) u ovisnosti o temperaturi (T) za vodu te promjenu specifične entalpije isparavanja (h_i) i promjenu gustoće (ρ) u ovisnosti o temperaturi i salinitetu (S) za morsku vodu.

3.1. Usporedba različitih tehnologija desalinacije i njihove učinkovitosti

S obzirom na sve veću nestašicu pitke vode, korištenje dosadašnjih tehnologije desalinacije kao i razvoj novih tehnologija opisanih u poglavljima 2.2. i 2.3. pobuđuje, kako znanstveni tako i inženjerski interes, s obzirom na dostupnost morske vode kao glavnog resursa u postupcima dobivanja pitke vode.

Međutim, učinkovitost separacije morske vode prikazanih tehnologija ovisi o nizu faktora koji su opisani u poglavlju 2. U ovom radu analizirat će se učinkovitost separacije pojedinih tehnologija, usporediti njihova međusobna učinkovitost te usporediti učinkovitost navedenih tehnologija u odnosu na novu SSE tehnologiju.

3.2. Usporedba i analiza različiti tehnologija desalinacije u odnosu na utrošenu i proizvedenu energiju

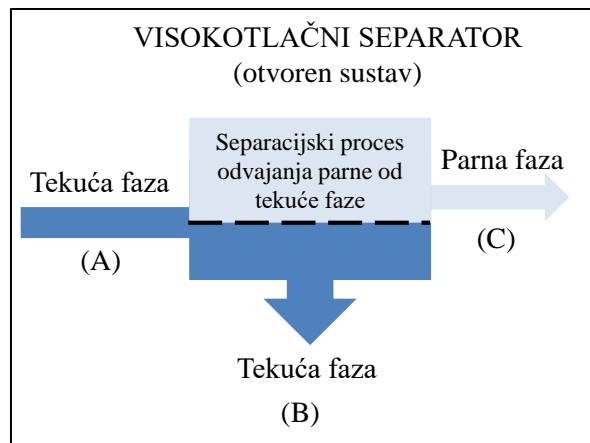
Za međusobnu usporedbu i analizu u odnosu na utrošenu i proizvedenu energiju u ovom radu bit će korišteni podaci za samo neke tehnologije desalinacije opisane u poglavlju 2.2. i 2.3.:

- tehnologije membranske desalinacije: Elektrodijaliza (ED) i Reverzna osmoza (RO) za desalinaciju bočate vode i morske vode;
- tehnologija toplinske desalinacije: Višestupanjska („Flash“) destilacija (MSF);
- nova SSE tehnologija.

Osim navedene usporedbe i analize bit će prikazana i usporedba utrošene energije za sve dostupne tehnologije desalinacije kao i emisija ugljikovog dioksida (CO_2) za svaku pojedinu tehnologiju desalinacije [22] te usporedba emisije CO_2 navedenih tehnologija u odnosu na emisiju CO_2 korištenjem SSE tehnologije.

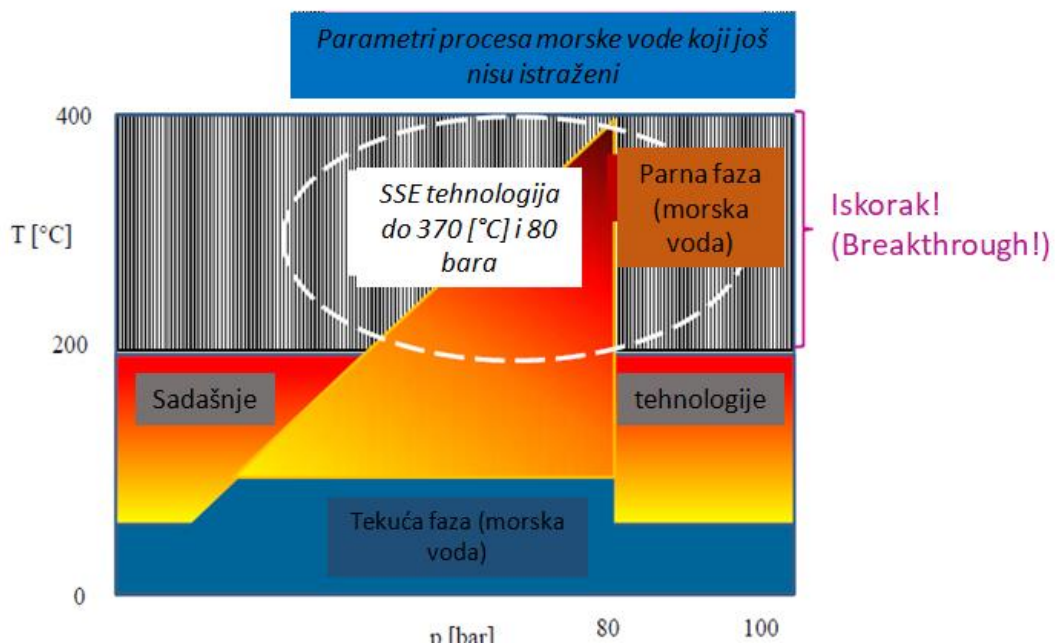
3.3. Analiza ključnih parametara za separaciju morske vode u SSE tehnologiji

U radu će biti prikazani ključni termofizikalni parametri za separacije morske vode: (A) – ulaznu morsku vodu iz kolektorske cijevi; (B) – otopinu (saliniteta $> 60\%$) dobivenu nakon separacije u visokotlačnom separatoru; C) – paru koja se koristi za pokretanje turbina i dobivanje pitke vode (proces kondenzacije) (Slika 18.).



Slika 18. Separacijski proces u SSE tehnologiji (K.Margeta)

Kao što je već navedeno u poglavlju 2.2.1. SSE tehnologija je nova tehnologija u kojoj se kao osnovni procesni parametri koriste temperatura (oko 300°C) i tlak od 80 bara, što otvara novo istraživačko područje za određivanje termofizikalnih parametara morske vode koji još do danas nisu poznati (Slika 19.). U tom smislu SSE tehnologija daje značajan znanstveni tehnološki iskorak.



Slika 19. Znanstveni i tehnološki iskorak SSE tehnologije (K. Margeta)

3.4. Analiza i usporedba promjene specifične entalpije isparavanja za vodu i morsku vodu

U radu je napravljena usporedna analiza vrijednosti specifičnih entalpija isparavanja za vodu (H_2O) i specifičnih entalpija za morsku vodu (MV) u ovisnosti o temperaturi i salinitetu (odnosi se na morsku vodu) na temelju literaturnih podataka.[23]

Prikazano je i neistraženo područje za vrijednosti specifičnih entalpija isparavanja za morsku vodu, a koji parametri su potrebni za efikasnu provedbu SSE tehnologija.

3.5. Analiza i usporedba promjene gustoće za vodu i morsku vodu

U radu je, također, napravljena usporedna analiza vrijednosti gustoće za vodu (H_2O) i za morsku vodu (MV) u ovisnosti o temperaturi i salinitetu (odnosi se na morsku vodu) na temelju literaturnih podataka.[23]

Prikazano je i neistraženo područje za vrijednosti gustoća za morsku vodu, a koji parametri su potrebni za efikasnu provedbu SSE tehnologija.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Budući da se *Seawater Steam Engine*(SSE) tehnologija još uvijek nalazi u fazi istraživanja i da su teorijski rezultati u znanstvenim radovima autora navedene tehnologije dobiveni matematičkim modelima i empirijskim postavkama za efikasnu separaciju morske vode u separacijskom procesu, u ovom radu dan je naglasak na analizu i usporedbu s drugim tehnologijama s obzirom na učinkovitost separacije morske vode, kao i na analizu i usporedbu literaturno dostupnih podataka za odabrane parametre koji mogu imati utjecaj na efikasnost samog procesa desalinacije. U dosadašnjim istraživanjima provedena su mjerenja i postavljene korelacije između ključnih termofizikalnih parametara za morsku vodu ali samo do temperature od 120 °C. Nova SSE tehnologija koristit će za svoj rad puno više temperature (>300 °C) i tlak od 80 bara što zahtjeva nove izračune i nove korelacije za sisteme kao što je morska voda.

4.1. Usporedba različitih tehnologija desalinacije i njihova učinkovitost separacije morske vode

U Tablici 8. prikazan je usporedba tehnologija u smislu učinkovitosti separacije, odnosno u smislu odvajanja soli iz morske vode bilo membranski, toplinskim ili drugim postupcima.

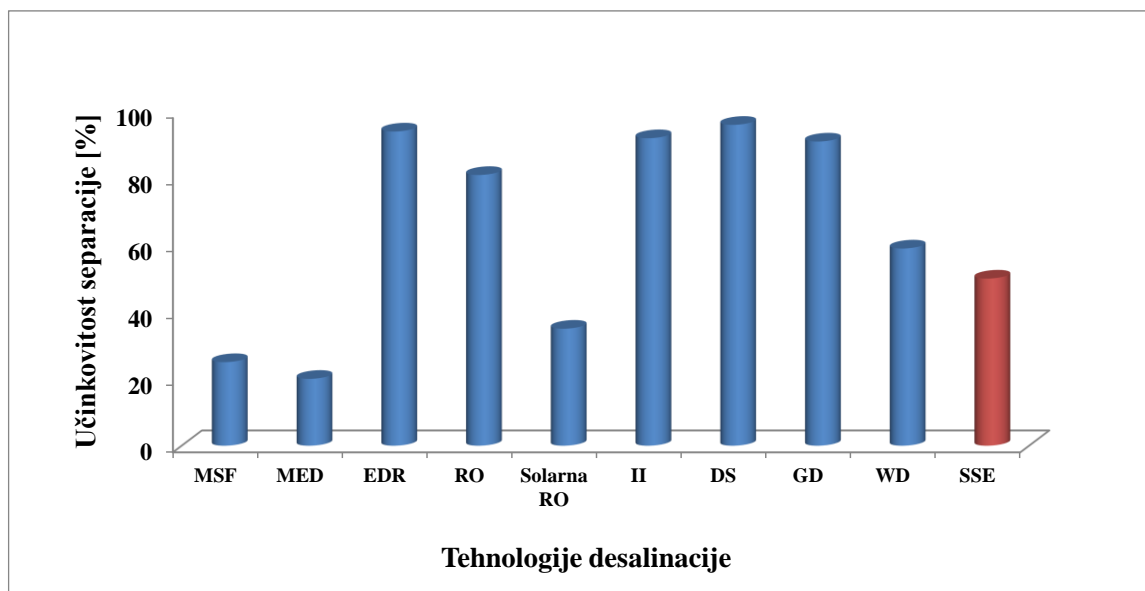
Tablica 8. Prikaz učinkovitosti separacije za različite tehnologije desalinacije

| TEHNOLOGIJA DESALINACIJE | UČINKOVITOST SEPARACIJE (%) | LITERATURA |
|---|------------------------------------|-------------------|
| DESTILACIJSKI POSTUPCI | | |
| Višestupnjevita „Flash“ destilacija (MSF) | 25% | [24] |
| Višestruka destilacija (MED) | 15-25% | [24] |
| MEMBRANSKI PROCESI | | |
| Reverzna elektrodijaliza (EDR) | 90-99% | [25] |
| Reverzna osmoza (RO) | 70-93% | [26] |
| Solarna RO(SO) | 25-45% | [27] |
| OSTALI PROCESI | | |
| Ionska izmjena (II) | 92% | [28] |
| Desalinacija smrzavanjem (DS) | 96% | [29] |
| Geotermalna desalinacija (GD) | 91.5% | [30] |
| Desalinacija valovima (WD) | 59% | [31] |
| SSE tehnologija | 50% | [4] |

Iz grafičkog prikaza na Slici 20. vidljivo je da se membranskim postupkom ERD postiže najveća učinkovitost separacije morske vode dok je metoda solarne reverzne osmoze (Solarna RO) vrlo niske učinkovitosti. Membranski procesi imaju učinkovitost u rasponu od 70-99%. Poseban problem kod membranskih metoda je savladavanje visokog osmotskog tlaka morske vode, koji raste s iskorištenjem procesa zbog sve većih koncentracija ulazne morske vode. Unatoč tako visokom postotku učinkovitosti, membranski postupci su još uvijek rezervirani samo za razvijene zemlje, jer zahtijevaju visoka energetska ulaganja, a samim time i visoke procesne troškove.

S druge strane postupci toplinske desalinacije imaju najniže učinkovitosti, ali i pored toga su najzastupljeniji procesi zbog mogućnosti korištenja radnih fluida s velikim rasponom koncentracija i dobivanja produkata visoke čistoće.

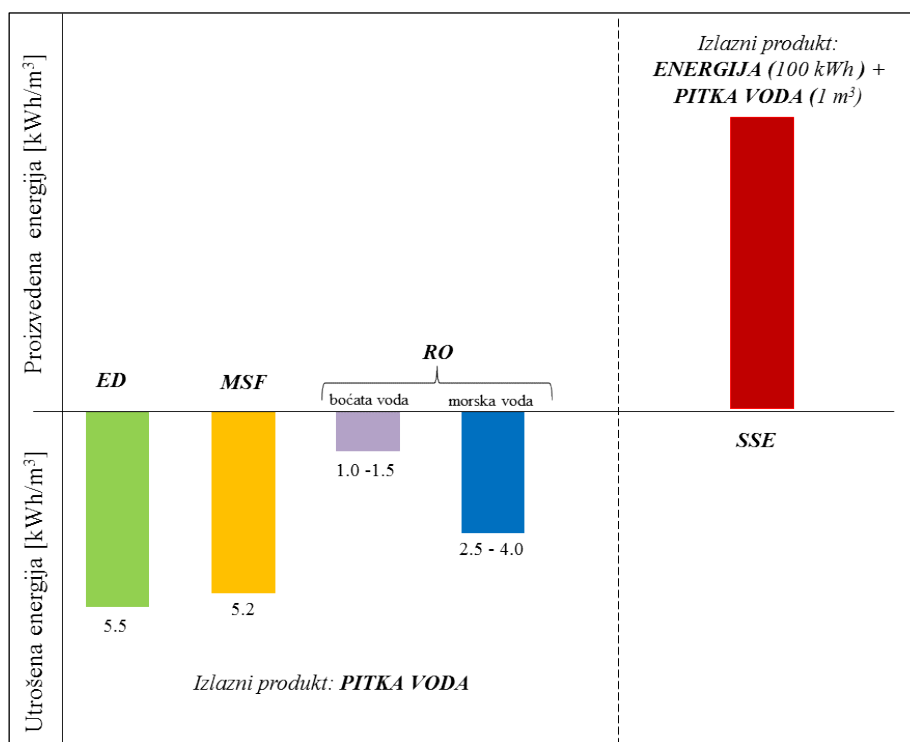
Učinkovitost SSE tehnologije je 50%, a sama učinkovitost ovisi o više faktora, između ostalog o salinitetu i gustoći morske vode kao i o temperaturi vrelišta i ledišta morske vode, te masenom protoku morske vode. Proces desalinacije SSE tehnologijom će biti učinkovitiji što je salinitet ulazne morske vode niži. SSE tehnologija po učinkovitost separacije od oko 50% nalazi se u sredini u odnosu na ostale metode. Međutim, kako SSE tehnologija, uz pitku vodu, proizvodi još i energiju, ta je učinkovitost separacije u tom širem kontekstu zapravo izuzetno visoka.



Slika 20. Učinkovitost separacije morske vode SSE tehnologijom u odnosu na druge metode desalinacije

4.2. Utrošena i proizvedena energija u postupcima desalinacije – usporedna analiza SSE tehnologije s ostalim tehnologijama

Na Slici 21. prikazan je utrošak energije za proizvodnju 1 m³ pitke vode (kWh/m³) za pojedine tehnologije desalinacije i to na originalan način, tj, ako je taj trošak energije veći od dobiti/koristi koja se postiže proizvodnjom 1 m³ pitke vode, onda je na ordinati to prikazano negativnim vrijednostima koje su proporcionalno veće s većim utroškom energije.



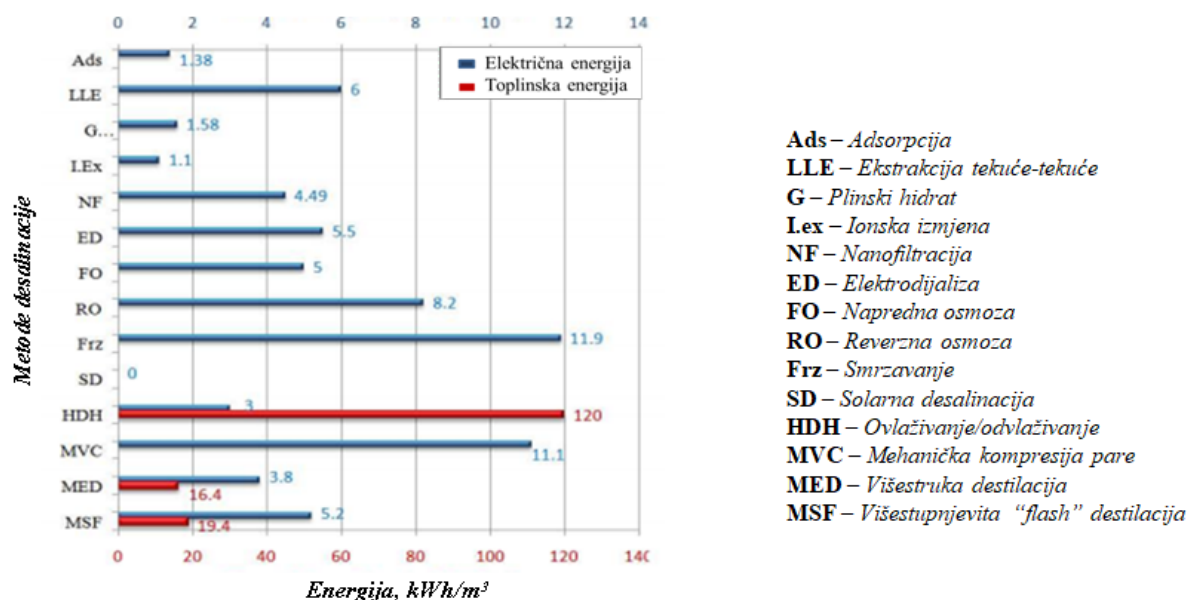
Slika 21. Tehnologije za desalinaciju u odnosu na utrošenu i proizvedenu energiju
(*MSF* - višestupnjevitu „Flash“ destilaciju; *ED* –elektrodijaliza;
RO – reverzna osmoza; *SSE* – Seawater Steam Engine tehnologija)

U tom smislu vidljivo je da za tehnologije: elektrodijalize (ED) taj utrošak energije iznosi 5.5 kWh/m³ vode; za višestupnjevitu „Flash“ destilaciju (MSF) utrošak je 5.2 kWh/m³; reverzne osmoze, za bočatu vodu 1.0-1.5 kWh/m³, a za morsku vodu 2.5-4.0 kWh/m³. Dakle, sve te tehnologije desalinacije za proizvodnju 1 m³ pitke vode trebaju utrošiti energiju.

Obzirom da se kod SSE tehnologije istovremeno dobiva električna energija i pitka voda, a da pri tome nije potrebno ulaganje u vanjsku energiju koja bi predstavljala trošak, ta tehnologija je prikazana kao dobit/korist, odnosno na pozitivnim vrijednostima ordinate.

Drugim riječima, umjesto troška za uloženu energiju (koje su prikazane kao negativne vrijednosti), u ovom slučaju SSE tehnologija daje/proizvodi još i tu energiju. Dakle, proizvodi pitku vodu, koja je prikazana s jediničnom vrijednošću od 1 m³ pitke vode, a uz koju SSE tehnologija proizvodi još i 100 kWh energije (naravno, za više m³ vode proporcionalno će proizvoditi i više energije). Pri tome treba imati u vidu da SSE tehnologija ima i sezonsko skladištenje energije (reverzibilnu hidroelektranu) koje uravnotežuje ljetne viškove i zimske manjkove energije, tako da ima dovoljno energije da kontinuirano, tijekom cijele godine, može proizvoditi energiju. To znači da SSE tehnologiji nisu potrebni vanjski izvori energije, nego ona sama može zadovoljiti neko naselje ili grad energijom, naravno uključujući i vlastitu potrošnju (visokotlačne i napojne pumpe, tehnologiju obrade voda, upravljanje, itd.), ali naravno i pitkom vodom te određenu zajednicu (naselje, grad) učiniti potpuno održivom.

Na slici 22. prikazane su količine toplinske, odnosno, električne energije potrebne za rad svake pojedine tehnologije za desalinaciju. Dobiveni podaci pokazuju da je najviše električne energije potrebno za tehnologiju zamrzavanjem (Frz), a najviše toplinske energije za tehnologiju ovlaživanja/odvlaživanja (HDH). Očekivano, za tehnologiju solarne desalinacije (SD) nije potrebna ulazna električna ili toplinska energija jer se energija dobiva iz obnovljivih izvora energije (Sunce).

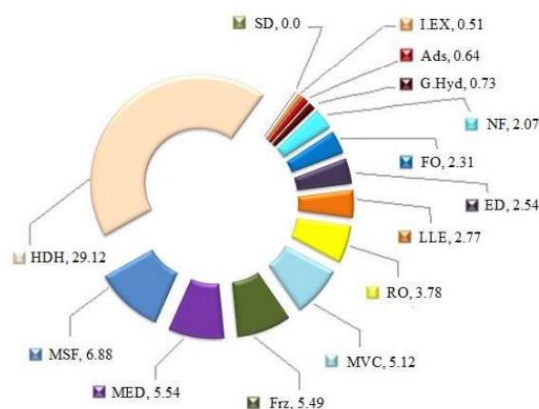


Slika 22. Količina energije potrebna za rad tehnologija desalinacije[22]

U odnosu na navedene tehnologije, kod SSE tehnologije, kao i kod tehnologije solarne desalinacije (SD), nije potrebna ulazna električna ili toplinska energija jer se energija dobiva

iz obnovljivih izvora energije (Sunce). Međutim, dok se kod solarne desalinacije (SD) dobiva samo voda, kod SSE tehnologije na izlazu iz sistema dobivamo i energiju i pitku vodu.

Uzimajući u obzir gore navedene podatke (Slika 22.) izračunate su emisije CO₂ za svaku pojedinu tehnologiju desalinacije. Količine emisija CO₂, prikazane na Slici 23., izračunate su na način da su korištena dva emisijska faktora (kod spaljivanjem prirodnog plina i kod proizvodnje električne energije).[22]



Slika 23. Količina emitiranog CO₂ (kg/m³) za različite desalinacijske tehnologije[22]

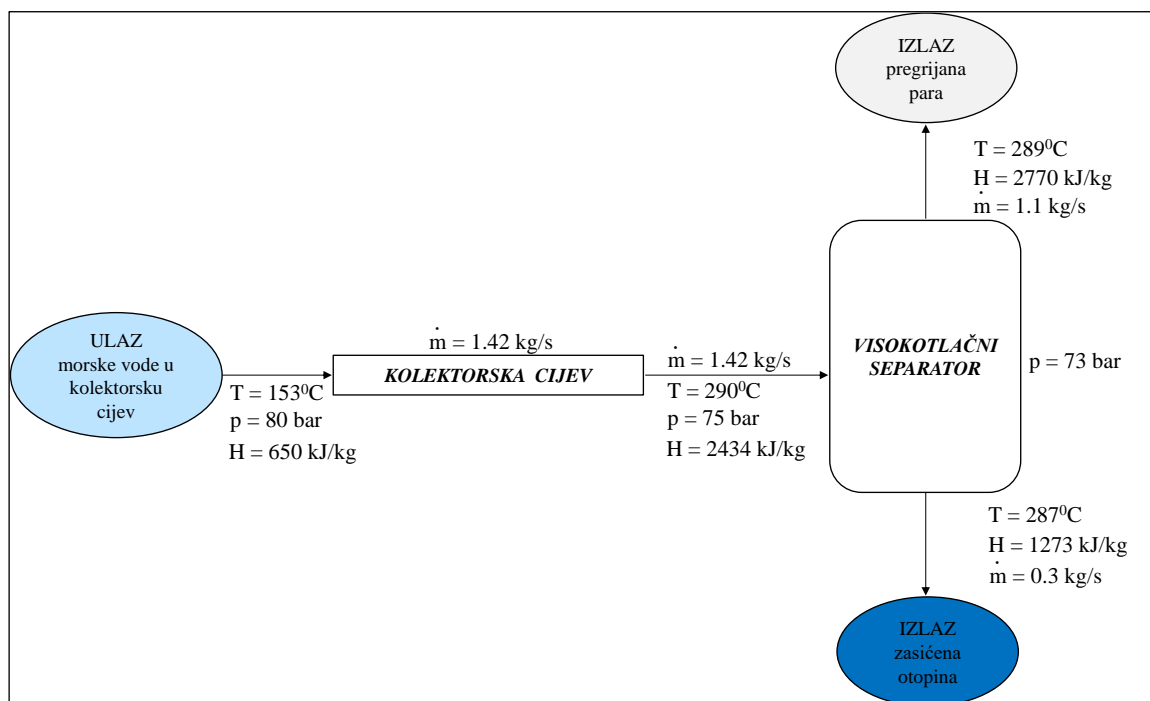
Iz slike 23. vidljivo je da, osim tehnologije solarne desalinacije (SD), sve tehnologije imaju značajno ili manje značajno emitiranje CO₂. Primjenom SSE tehnologije (također nema emisije CO₂ kao i kod SD tehnologije) na svim mjestima gdje ljudi žive značajno bi se moglo smanjiti emitiranje CO₂ na globalnoj razini čak do 70%.

4.3. Ključni parametri za separaciju morske vode u visokotlačnom separatoru SSE tehnologijom

Na Slici 24., prikazan je proces isparavanja (evaporacije) i separacije morske vode, s osnovnim parametrima: masenim protocima, temperaturama, tlakovima i specifičnim entalpijama, pri čemu su te vrijednosti preuzete iz DSG sustava [32] koji koristi demineraliziranu vodu, a koja je kod SSE sustava zamijenjena morskom vodom. Evidentno je i da postoje razlike između demineralizirane vode i morske vode, ali će se na navedenoj slici te razlike zanemariti da bi se dobio uvid u sustav i njegovo ponašanje.

Morska voda bi ulazila u kolektorsku (apsorpcijsku) cijev pod tlakom od 80 bara, masenim protokom od 1.42. kg/s, temperaturom od 153°C i entalpijom od 650 kJ/kg. U kolektorskoj cijevi bi se zagrijala na temperaturu od 290°C pa bi vrijednost entalpije na izlazu iznosila 2434 kJ/kg, dok bi sam tlak na izlazu iz kolektorske cijevi malo smanjio (na 75 bara).

Ulaskom morske vode u visokotlačni separator došlo bi do pada tlaka (na 73 bara) i separacije pare od morske vode. Izlazna para bi imala maseni protok od 1.1. kg/s, dok bi otopina (salinitet >60‰) imala maseni protok od 0.3 kg/s, što je i logično jer se radi o dvije različite faze koje izlaze iz istog sustava. Na izlazu bi para bila temperature 289 °C i s entalpijom od 2770 kJ/kg, dok bi otopina (salinitet >60‰) imala temperaturu od 287 °C i entalpiju od 1273 kJ/kg.



Slika 24. Ključni parametri u procesu evaporacije i separacije morske vode u visokotlačnom separatoru(K. Margeta)
(vrijednosti parametara ref.[32])

4.4.Promjena specifične entalpije isparavanja za vodu i morsku vodu

U Tablicama 9. i 10. dane su vrijednosti specifičnih entalpija za vodu (H₂O) i specifične entalpije za morsku vodu (MV) [23,33] pri čemu se u Tablici 10. te vrijednosti

odnose na tri različite vrijednosti saliniteta morske vode, odnosno 20 ‰, 30 ‰ i 40 ‰, a koje vrijednosti saliniteta se mogu i očekivati u svjetskim morima i u područjima gdje bi se SSE tehnologija mogla koristiti.

Iz ovisnost specifične entalpije isparavanja vode ($h_{i,H2O}$) u odnosu na temperaturu (T) koja je prikazana u Tablici 9. vidljivo je da porastom temperature raste i specifična entalpija isparavanja vode. Razlog tome je što porastom temperature, raste volumen molekula vode, a specifična entalpija ovisi o promjeni volumena neke tvari.

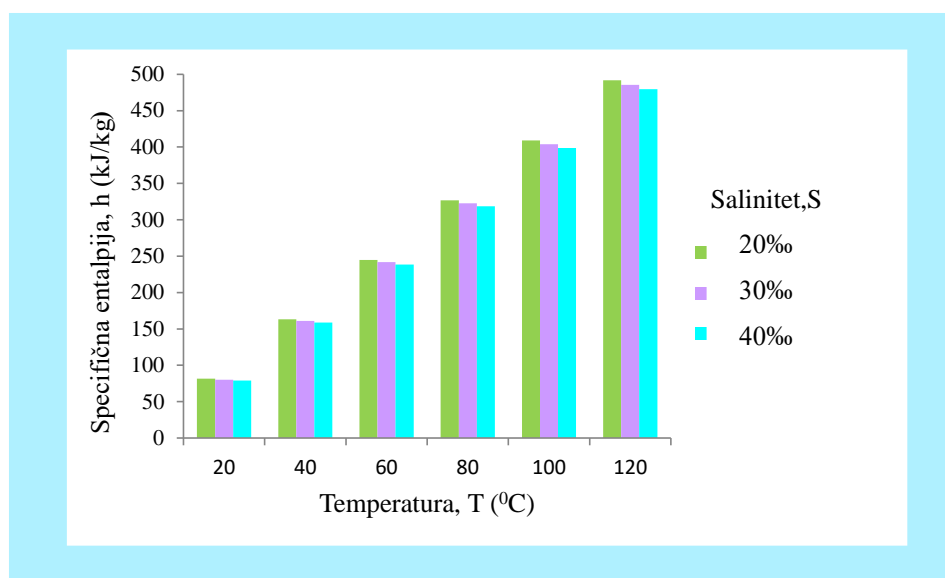
Tablica 9. Specifične entalpije isparavanja vode ($h_{i,H2O}$) u odnosu na promjenu temperature (T) [33]

| Temperatura T [°C] | Specifična entalpija $h_{i,H2O}$ [kJ/kg] |
|-------------------------|---|
| 20 | 84.0 |
| 40 | 167.6 |
| 60 | 251.1 |
| 80 | 335.0 |
| 100 | 419.0 |
| 150 | 631.8 |
| 200 | 851.7 |
| 300 | 1345.0 |

U Tablici 10. i na Slici 25. prikazana je ovisnost specifične entalpije isparavanja morske vode ($h_{i,mv}$) u odnosu na promjenu temperature (T) i saliniteta (S). Povećanjem temperature raste i specifična entalpija isparavanja, dok povećanjem saliniteta otopine specifična entalpija isparavanja opada. Kako povećanjem temperature otopine molekule zauzimaju veći volumen, potrebno je uložiti više energije u sustav da dođe do isparavanja, odnosno do prelaska molekula iz tekuće faze u plinovitu fazu. Porastom saliniteta otopine, povećava se i gustoća otopine, a povećanjem gustoće dolazi do smanjenja volumena koji je proporcionalan specifičnoj entalpiji isparavanja morske vode. Iz tog razloga, povećanjem saliniteta pri niskim temperaturama potrebno je uložiti manje energije nego pri visokim temperaturama.

Tablica 10. Specifične entalpije isparavanja morske vode ($h_{i,MV}$) u odnosu na promjenu temperature (T) i saliniteta (S) [23]

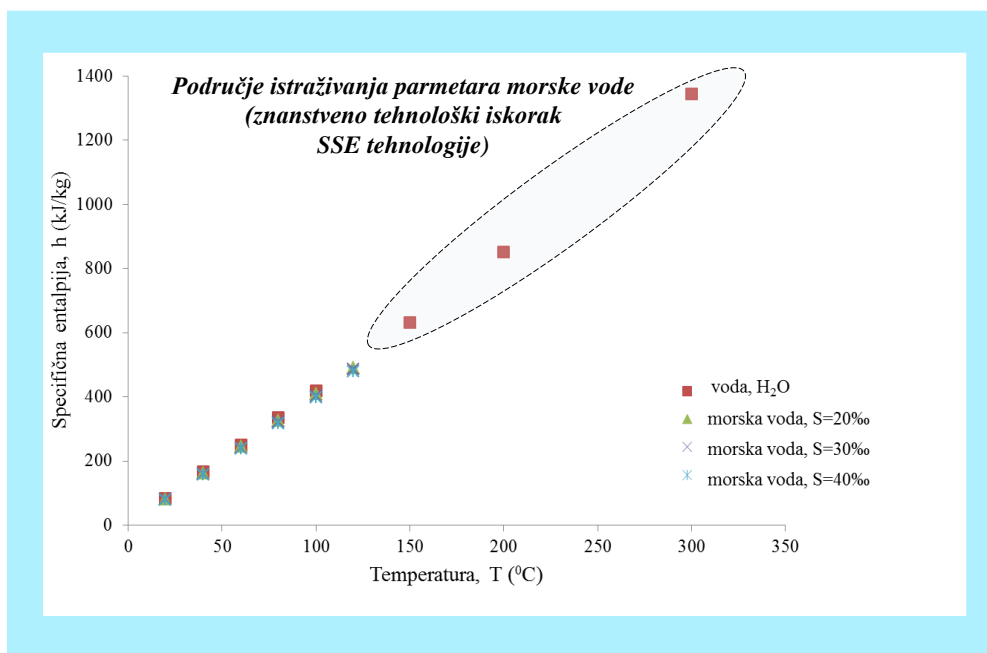
| Temperatura T [°C] | Specifična entalpija $h_{i,MV}$ [kJ/kg] | Specifična entalpija $h_{i,MV}$ [kJ/kg] | Specifična entalpija $h_{i,MV}$ [kJ/kg] |
|-------------------------|--|--|--|
| | $S=20\text{‰}$ | $S=30\text{‰}$ | $S=40\text{‰}$ |
| 20 | 81.5 | 80.3 | 79.0 |
| 40 | 163.2 | 161.0 | 158.8 |
| 60 | 244.9 | 241.7 | 238.5 |
| 80 | 326.7 | 322.6 | 318.4 |
| 100 | 408.9 | 403.8 | 398.7 |
| 120 | 491.6 | 485.6 | 479.5 |



Slika 25. Usporedba promjene specifične entalpije isparavanja ($h_{i,MV}$) s promjenom temperature (T) kod saliniteta (S) morske vode od 20‰, 30‰ i 40‰ [23]

Na Slici 26. prikazana je promjene specifične entalpije isparavanja ($h_{i,MV}$) s promjenom temperature (T) i saliniteta (S) za vodu (H_2O) i morsku vodu (MV). Kao što je vidljivo na navedenoj slici, s porastom temperature raste i specifična entalpija ali će s povećanjem saliniteta taj porast biti sve manji zbog povećanja gustoće, odnosno smanjenja volumena, što posljedično dovodi do smanjenja specifične entalpije.

Međutim, podaci o termofizikalnim parametrima morske vode poznati su samo do 120°C [23] tako da se do tih vrijednosti i može načiniti usporedba specifičnih entalpija isparavanja. Kako su za rad SSE tehnologije potrebne više temperature (na Slici 24. je to navedeno do 290 °C), otvara se prostor za nova znanstvena istraživanja (na Slici 26. označen prostor) kojim bi se ostvario znanstveni i tehnološki iskorak (breakthrough), nužan da za realizaciju SSE tehnologije.



Slika 26. Usporedba promjene specifične entalpije isparavanja (h_i) s promjenom temperature (T) i saliniteta (S) za vodu (H_2O) i morsku vodu (MV)[23,33]

4.5. Promjena gustoće za vodu i morsku vodu

U Tablici 11. su dane promjene gustoće vode s promjenom temperature, a u Tablici 12. su prikazane te promjene gustoće s temperaturom, ali za tri različita saliniteta morske vode, odnosno 20 ‰, 30 ‰ i 40 ‰.

Tablica 11. Promjena gustoće (ρ) vode (H_2O) u odnosu na promjenu temperature (T) [33]

| Temperatura T [°C] | Gustoća $\rho_{(H_2O)}$ [kg/m ³] |
|-------------------------|---|
| 20 | 998.3 |
| 40 | 992.3 |
| 60 | 983.1 |
| 80 | 971.6 |
| 100 | 958.1 |
| 150 | 918.3 |
| 200 | 864.2 |
| 300 | 713.7 |

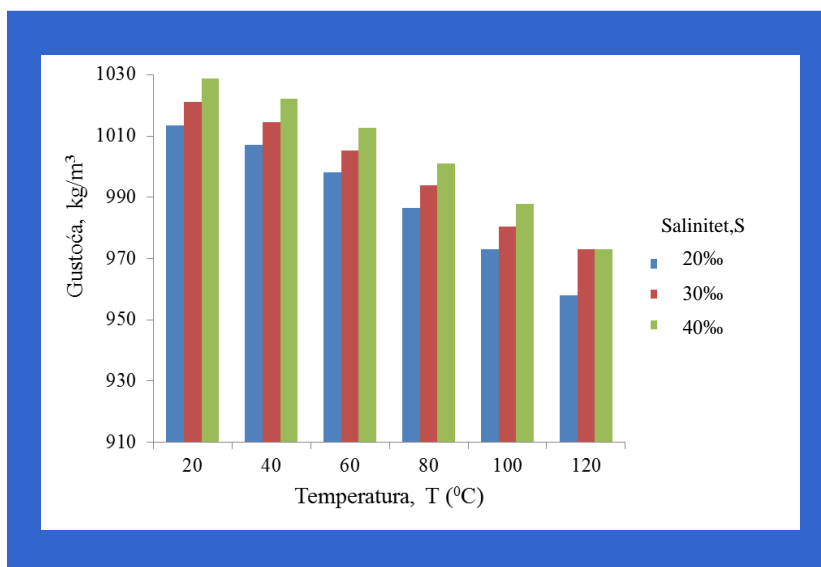
Iz Tablice 11. u kojoj je prikazana promjena gustoće vode u odnosu na promjenu temperature vidljivo je da porastom temperature dolazi do smanjenja gustoće vode. Razlog tome je što zagrijavanjem vode, raste kinetička energija molekule, te se molekule vode počinju kretati sve brže, odbijaju se međusobno, te se udaljuju jedne od drugih. Budući da se na taj način stvorio sve veći prostor između molekula vode, volumen vode pri većoj temperaturi ima manje molekula te se samim time se smanjuje volumen vode pri višim temperaturama.

Tablica 12. Promjena gustoće (ρ) morske vode (MV) u odnosu na promjenu temperature (T) i saliniteta (S) [23]

| Temperatura T [°C] | Gustoća (morska voda) $\rho_{(MV)}$ [kg/m ³] | Gustoća (morska voda) $\rho_{(MV)}$ [kg/m ³] | Gustoća (morska voda) $\rho_{(MV)}$ [kg/m ³] |
|-------------------------|--|--|--|
| | $S=20\text{‰}$ | $S=30\text{‰}$ | $S=40\text{‰}$ |
| 20 | 1013.4 | 1021.1 | 1028.8 |
| 40 | 1007.1 | 1014.6 | 1022.1 |
| 60 | 998.0 | 1005.3 | 1012.7 |
| 80 | 986.5 | 993.8 | 1001.1 |
| 100 | 973.1 | 980.5 | 987.9 |
| 120 | 958.1 | 965.6 | 973.1 |

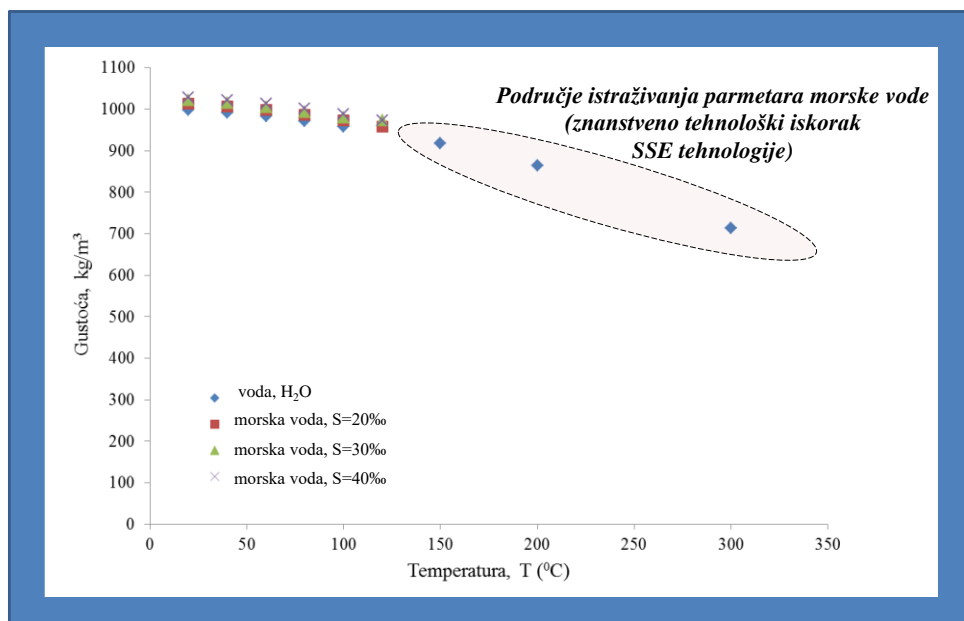
U Tablici 12. i na Slici 26. prikazano je kako promjene temperature i saliniteta utječu na gustoću morske vode. Smanjenjem temperature vode, molekule vode se zbližavaju (jer molekule vibriraju pri nižim temperaturama), te zauzimaju manje volumena što rezultira većom gustoćom morske vode. Također, što je veća koncentracija soli u morskoj vodi, odnosno, što je veći salinitet morske vode, veća je i gustoća morske vode, što možemo vidjeti na primjeru iz Tablice 12.: pri temperaturi od 60 °C gustoća morske vode [ρ] pri salinitetu

$S=20\text{‰}$ iznosi 1013.4 kg/m^3 , dok pri salinitetu $S=30\text{‰}$ i $S=40\text{‰}$, gustoća morske vode je viša (1021.1 kg/m^3 i 1028.8 kg/m^3).



Slika 27. Usporedba promjene gustoće (ρ) s promjenom temperature (T) kod saliniteta (S) morske vode (MV) od 20‰, 30‰ i 40‰[23]

Iz usporedne analize, prikazane na Slici 28., vidljivo je da se gustoća vode i gustoća morske vode s promjenom temperature smanjuje. Budući da i za gustoću morske vode ne postoje podaci na temperaturama višim od 120°C , i u tom smislu se otvara prostor za znanstveni i tehnološki iskorak, a koji će omogućiti daljnju primjenu SSE tehnologije.



Slika 28. Usporedba promjene gustoće (ρ) s promjenom temperature (T) i saliniteta (S) za vodu (H_2O) i morsku vodu (MV)[23,33]

5. ZAKLJUČAK

Inovativni koncept *Seawater Steam Engine* (SSE) tehnologije, kao nove tehnologije desalinacije, specifičan je iz više razloga. U novoj tehnologiji kao *radni fluid* koristi se *morska voda* koja ulazi direktno u sistem te se u kolektorskoj cijevi provodi isparavanje (evaporacija) morske vode koja se zatim separira u visokotlačnom separatoru na parnu fazu i tekuću fazu (otopina saliniteta $> 60\%$).

Tehničke karakteristike i izvedba visokotlačnog separatora, izbor materijala za izradu visokotlačnog separatora, optimalni uvjeti rada i termofiziklani parametri morske vode, utječu na separaciju plinske i tekuće faze te u konačnici i na efikasnost samog procesa.

SSE tehnologijom se može istovremeno dobiti i *energija i pitka voda* zbog čega se SSE tehnologija stavlja daleko ispred svih postojećih tehnologija desalinacije, a tom tehnologijom se mogu stvoriti uvjeti i za izgradnju održivih zajednica.

POPIS SIMBOLA

| OZNAKA | JEDINICA | ZNAČENJE |
|--------------------|------------------|---|
| p | Pa | Tlak |
| T | K | Temperatura |
| ρ | kg/m^3 | Gustoća |
| V | m^3 | Volumen |
| w | m/s | Brzina |
| S | ‰ | Salinitet |
| m | kg | Masa |
| U | J | Unutarnja energija |
| ρ_t | kg/m^3 | Gustoća morske vode |
| b | mol/kg | Molalitet |
| ΔT | K | Temperatura vrelišta/ledišta |
| K_E | Kkg/mol | Krioskopska konstanta otapala |
| K_b | Kkg/mol | Ebulioskopska konstanta otapala |
| H | J/mol | Entalpija |
| S | J/mol K | Entropija |
| h | J/kg | Specifična entalpija isparavanja |
| h_{sw} | J/kg | Djelomična specifična entalpija morske vode |
| h_s | J/kg | Djelomična specifična entalpija morske soli |
| h_w | J/kg | Djelomična specifična entalpija vode |
| x_s | | Maseni udio soli u otopini |
| ΔG | J | Slobodna Gibbsova energija |
| ΔH | J/mol | Promjena entalpije |
| ΔS | J/mol K | Promjena entropije |
| $\Delta_r G^\circ$ | J/mol | Standardna Gibbsova energija |
| $\Delta_r S^\circ$ | J/mol K | Standardna entropija |
| $\Delta_r H^\circ$ | J/mol | Standardna entalpija |
| Q_L | J | Latentna toplina |
| L | J/kg | Specifična latentna toplina |
| $h_{fg,sw}$ | J/kg | Specifična latentna toplina mora |
| $h_{fg,w}$ | J/kg | Specifična latentna toplina vode |
| φ | | Osmotski koeficijent |
| R | J/molK | Opća plinska konstanta |
| Δp | Pa | Promjena tlaka |

| OZNAKA | JEDINICA | ZNAČENJE |
|-----------------------|--------------------|--|
| ζ | | Efikasnost procesa separacije |
| η_{sep} | | Stupanj djelovanja separacije |
| $\dot{m}_{L,sep}$ | kg/s | Maseni protok separirane tekuće faze |
| \dot{m}_L | kg/s | Maseni protok tekuće faze |
| T_k | K | Kritična temperatura |
| T_v | m ³ | Kritični volumen |
| T_p | Pa | Kritični tlak |
| E | kWh/m ³ | Energija |
| E _{utrošeno} | kWh/m ³ | Utrošena energija |
| η_{TUR} | | Učinkovitost turbine |
| h_i | kJ/kg | Specifična entalpija |
| $h_{i,H2O}$ | kJ/kg | Specifična entalpija isparavanja vode |
| $h_{i,MV}$ | kJ/kg | Specifična entalpija isparavanja morske vode |
| $\rho_{(MV)}$ | kg/m ³ | Gustoća morske vode |
| $\rho_{(H2O)}$ | kg/m ³ | Gustoća vode |
| DO | | Dvokomponentna otopina |

LITERATURA

- [1] United Nations World Water Development Report, Nature-based Solutions for Water, (March 2018)
- [2] <https://www.wikizero.com/sh/Voda> (pristup 03.09.2018.)
- [3] Cooley H., Gleick P.H., Wolff G., Desalination, with a grain of salt, June 2006, str. 10-19
- [4] Glasnović Z., Margeta K., „Seawater Steam Engine“ as a prime mover for third industrial revolution, February 2017.
- [5] Dickson A.G. & Goyet. C., Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water, DOE (1994).
- [6] Sharqawy M.H., Lienhard V J. H. and Zubair S. M., The thermophysical properties of seawater: A review of existing correlations and data, Desalination and Water Treatment, (April 2010) 354–380.
- [7] Wagner W. and Pruß A., The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use, 7 June 2002, str.397-398
- [8] <http://jadran.izor.hr/hr/nastava/solic/EKOLOGIJA%20MORA/PREDAVANJA/02.%20ZNAJANJE%20MORA%20KAO%20ZIVOTNOG%20OKOLISA.pdf> (pristup 16.09.2018.)
- [9] <http://geol.pmf.hr/~mjuracic/predavanja/Geol%20mora%2006%20fizicka.pdf> (pristup 16.09.2018.)
- [10] https://eduidea.org/smotra2014/radovi/pdf_10.pdf (pristup 16.09.2018.)
- [11] https://hr.wikipedia.org/wiki/Gibbsova_slobodna_energija (pristup 16.09.2018.)
- [12] Petric N., Vojnović I., Martinac V., Tehnička termodinamika, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2007., str.197-224
- [13] Eck M., Schmidt H., Eickhoff M., Hirsch T., Field test of water-steam separators for the DSG process, 13th International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies; June 2016.

- [14] Šömen M. , *Magistarski rad*, Analiza delovanja eksperimentalnega sistema za določevanje karakteristik uparjanja, Univerza v Ljubljani Fakulteta za strojništvo, 2016.
- [15] <https://www.spe.org/en/ogf/ogf-article-detail/?art=183> (pristup 07.09.2018.)
- [16] http://www.cres.gr/pdf/PRODES/DESALINATION_GENERAL_1.pdf (pristup 04.09.2018.)
- [17] Al-Karaghoulı A., Renne D., Kazmerski L.L., Renewable and Sustainable Energy Reviews: Solar and wind opportunities for water desalination in the Arab regions.// Elsevier, 11 May 2008., str. 2397-2407.
- [18] Al-Karaghoulı A., Kazmerski L.L., Renewable Energy Opportunities in Water Desalination // Desalination, Trends and Technologies / Schorr M., Rijeka, InTech, 2011., str. 149-179.
- [19] https://hr.wikipedia.org/wiki/Odsoljavanje_vode#Ionska_izmjena (pristup 04.09.2018.)
- [20] Alkhudhiri A., Darwish N., Hilal N., Membrane distillation: a comprehensive review, Desalination 287 (2012) str.2-18.
- [21] <https://docplayer.net/40857548-Thermal-processes-for-water-desalination.html> (pristup 16.09.2018.)
- [22] P.G.Youssef, S.M.Mahmoud and R.AL-Dadah, Seawater desalination technologies, International Journal of Innovation Sciences and Research, Vol.4, No, 8, pp.402-422, August-2015
- [23] http://web.mit.edu/seawater/2017_MIT_Seawater_Property_Tables_r2a.pdf (pristup 19.09.2018.)
- [24] <https://www.advisian.com/en-gb/global-perspectives/desalination-for-cost-effective-water-production> (pristup 12.09.2018.)
- [25] ChaoY.M., Liang T.M., A feasibility study of industrial wastewater recovery using electrodialysis reversal, 2007.

- [26] Kufner B., *Diplomski rad*, Obrana vode RO/NF membranskim sustavom, Osijek 2015, str. 63.
- [27] Morović S., *Diplomski rad*, Desalinacija sa solarnom energijom, Zagreb 2016., str. 20
- [28] Merganpour A. M., Nekuonam G., Alipour Tomaj O. , Kor Y. , Safari H., Karimi K., Kheirabadi V., Efficiency of lead removal from drinking water using cationic resin Purolite, Environmental Health Engineering and Management Journal 2015, 2(1), str. 41–45
- [29] Mtombeni T., Maree J. P., Zvinowanda C. M., Asante J. K. O., Oosthuizen F. S., Louw W. J., Evaluation of the performance of a new freeze desalination technology, Int. J. Environ. Sci. Technol. (2013) str. 545–550
- [30] Davies P. A., Orfi J., Self-Powered Desalination of Geothermal Saline Groundwater: Technical Feasibility, Water 2014., 6, str. 3409-3432
- [31] Davies P. A., Wave-powered desalination: resource assessment and review of technology, Desalination 186 (2005) str. 97–109
- [32] Zarza, E., Rojas, M., E., Gonzalez, L., Caballero, J., M., Rueda, F., INDITEP: The first pre-commercial DSG solar power plant, Solar Energy 80 (2006) str. 1270–1276
- [33] <https://www.nuclear-power.net/wp-content/uploads/2016/12/Steam-Tables.png> (pristup 19.09.2018.)
- [34] Stoughton RW, Lietzke MH., Calculation of Some Thermodynamic Properties of Sea Salt Solutions at Elevated Temperatures from Data on NaCl Solutions, J. Chem. Eng. Data, 1965, 10 (3), pp 254–260

Završavam osnovnu školu Tina Ujevića u Šibeniku u lipnju 2007. godine i iste godine u rujnu upisujem gimnaziju Antuna Vrančića, također u Šibeniku. Nakon mature 2011. godine upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, smjer Primijenjena kemija i ostajem na matičnom fakultetu do danas. Stručnu praksu sam odradila u Ina industrija nafte d.d. 2014.godine.

Zajedno sa studenticama Kristina Azinović i Mia Došen sam sudjelovala na 9. Zagrebačkom energetsom tjednu 2018., na kojem smo osvojile prvo mjesto u kategoriji Najboljeg studentskog projekta „Mi imamo rješenja – Vizije novih generacija za održivi, zeleni razvoj“ s radom „Naše rješenje i vizija održivosti: "Seawater Steam Engine tehnologija".